

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava

Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství

Katedra neželezných kovů, rafinace a recyklace

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Vlastnosti slitin s jevem tvarové paměti na bázi TiNb

Properties of TiNb-based shape memory alloys

2010

Bc. Ivana PETRÁŠOVÁ

VŠB - Technická univerzita Ostrava
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
Katedra neželezných kovů, rafinace a recyklace

Zadání diplomové práce

Student:

Bc. Ivana Petrášová

Studijní program:

N3923 Materiálové inženýrství

Studijní obor:

3911T029 Neželezné kovy a speciální slitiny

Téma:

Vlastnosti slitin s jevem tvarové paměti na bázi TiNb
Properties of TiNb-based shape memory alloys

Zásady pro vypracování:

1. Úvod
2. Rozbor problematiky
 - Charakteristika paměťového jevu.
 - Stručný přehled slitin vykazujících paměťový jev a jejich základní charakteristiky.
 - Charakteristiky TiNb.
 - Metody přípravy a aplikace TiNb.
3. Experimentální část
 - Příprava a vlastnosti připravených slitin.
 - Vyhodnocení, grafy, tabulky, diskuze
4. Závěr – celkové hodnocení, perspektivy
5. Literatura
6. Použité značky, jednotky a symboly

Seznam doporučené odborné literatury:


- 1) KURSA, M. a kol.: Paměťové materiály Ni-Ti-Me a možnosti řízení jejich transformačních charakteristik. VŠB-TU Ostrava, prosinec 2005. ISBN 80-248-0894-3
- 2) publikace k tématu v odborných časopisech (Intermetallics, Acta Materialia, Scripta Materialia, atd.)

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

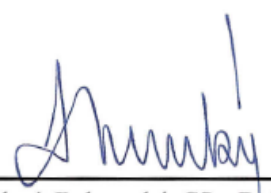
Vedoucí diplomové práce: **doc. Dr.Ing. Monika Losertová**

Datum zadání: 30.11.2009

Datum odevzdání: 07.05.2010


prof. Ing. Miroslav Kursá, CSc.
vedoucí katedry




prof. Ing. Ludovít Dobrovský, CSc., Dr.h.c.
děkan fakulty

Zásady pro vypracování diplomové práce

I.

Diplomovou prací (dále jen DP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia, a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

II.

Uspořádání diplomové práce:

- | | |
|--|------------------------------|
| 1. Titulní list + zásady pro vypracování DP | 5. Textová část DP |
| 2. Prohlášení + místopřísežné prohlášení | 6. Seznam použité literatury |
| 3. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky | 7. Přílohy |
| 4. Obsah DP | |

ad 1) Titulním listem je originál zadání DP, který student obdrží na své oborové katedře. Za titulním listem následují tyto „Zásady pro vypracování diplomové práce“.

ad 2) Prohlášení + místopřísežné prohlášení napsané na zvláštním listě (student jej obdrží na své oborové katedře) a vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání DP. *V případě, že DP vychází ze spolupráce s jinými právníckými a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listě vloženo prohlášení spolupracující právnické nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním DP.*

ad 3) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listě česky a anglicky v rozsahu max. 1 strany pro obě jazykové verze.

ad 4) Obsah DP se uvádí na zvláštním listě. Zahrnuje názvy všech očíslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části DP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury, s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.

ad 5)

Textová část DP obvykle zahrnuje:

- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním DP;
- Vlastní rozpracování DP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry, vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
- Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků DP z hlediska stanoveného zadání.

DP bude zpracována v rozsahu min. 45 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury). Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následující **doporučené** úpravy - písmo Times New Roman (nebo podobné) 12b; řádkování 1,5; okraje – horní, dolní – 2,5 cm, levý – 3 cm, pravý 2 cm. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na ně být v textu poukázáno. Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 7).

Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám. Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost. U

vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury.

Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu mohou snížit klasifikaci práce.

ad 6) DP bude obsahovat alespoň 15 literárních odkazů, z toho nejméně 5 v některém ze světových jazyků.

Seznam použité literatury se píše na zvláštním listě. **Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690.** Na práce uvedené v seznamu použité literatury musí být uveden odkaz v textu DP.

ad 7) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části např. z důvodu ztráty srozumitelnosti.

III.

Diplomovou práci student odevzdá ve dvou knihařsky svázaných vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto:

nahoře: *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava*
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
Katedra

uprostřed: *DIPLOMOVÁ PRÁCE*

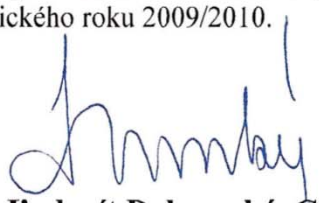
dole: *Rok* *Jméno a příjmení*

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní práci také v elektronické formě do IS EDISON včetně abstraktu a klíčových slov v češtině a angličtině.

IV.

Diplomová práce, která neodpovídá těmto zásadám, nemůže být přijata k obhajobě. Tyto zásady jsou závazné pro studenty všech studijních programů a forem magisterského, resp. navazujícího magisterského studia fakulty metalurgie a materiálového inženýrství Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2009/2010.

Ostrava 30. 11. 2009


Prof. Ing. Ludovít Dobrovský, CSc., Dr.h.c.
děkan fakulty metalurgie a materiálového inženýrství
VŠB-TU Ostrava

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- jsem byl(a) seznámen(a) s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména §35 - užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního (§60 - školní dílo);
- беру на vědomí, že Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB - TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§35 odst. 3);
- souhlasím s tím, že diplomová práce bude archivována v elektronické formě v databázi Ústřední knihovny VŠB - TUO a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO;
- bylo sjednáno, že s VŠB - TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona;
- bylo sjednáno, že užít své dílo - diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB - TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB - TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- беру на vědomí, že odevzdáním své diplomové práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (Zákon o vysokých školách) bez ohledu na výsledek její obhajoby.

Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou diplomovou práci vypracoval(a) samostatně.

V Ostravě 7.5. 2010

Joana Repašová
.....
podpis (jméno a příjmení studenta)

Poděkování

Na tomto místě bych ráda poděkovala své vedoucí diplomové práce Doc. Dr. Ing. Monice Losertové za odborné vedení, cenné informace a věnovaný čas při tvorbě této práce. Dále děkuji Ing. Petru Štěpánovi za pomoc s přípravou vzorků a Ing. Kateřině Konečné za provedení fázové analýzy a mikroanalýzy připravených vzorků pro experimentální část této práce.

Abstract

The study of microstructure and mechanical properties of Ti22at.% Nb and Ti25at.% Nb alloys were carried out. The experimental material was prepared by plasma melting and heat treated at different temperature conditions. Samples were homogenised at 1100°C for 12 hours in flowing Ar gas and water quenched. The consecutive precipitation aging consisted of solution annealing at 900°C for 1 hour in flowing Ar gas and water quenching followed by heating at different temperatures (200, 400 and 600°C) for 1 hour and quenching. The phase analysis of TiNb alloys was realised using optical and scanning electron microscopies, EDS microanalysis and Vickers microhardness measurement.

Key words: TiNb alloys, shape memory effect, biocompatibility, superelasticity, martensitic transformation

Abstrakt

Byla provedena studie mikrostruktury a mechanických vlastností slitin Ti22at.% Nb a Ti25at.% Nb. Experimentální slitiny byly připraveny plazmovou metalurgií a tepelně zpracovány při různých podmínkách. Vzorky byly homogenizačně žíhány při 1100°C po dobu 12 hodin v ochranné atmosféře Ar a kalené do vody. Následovalo precipitační stárnutí sestávající z rozpouštěcího žíhání při 900°C po dobu 1 hodiny v atmosféře Ar a kalení do vody, následoval ohřev při různých teplotách (200, 400 a 600°C) po dobu 1 hodiny a kalení. Pomocí optické a elektronové skenovací mikroskopie, EDS mikroanalýzy a měření mikrotvrdosti podle Vickerse bylo provedeno studium mikrostruktury a fázová analýza TiNb slitin.

Klíčová slova: TiNb slitiny, jev tvarové paměti, biokompatibilita, superelastická, martenzitická transformace

Obsah

1	Úvod.....	1
2	Teoretická část.....	2
2.1	Rozdělení slitin titanu	2
2.2	Charakteristika paměťového jevu.....	2
2.3	Základní charakteristiky slitiny Ti-Nb.....	4
2.3.1	Krystalografie a teplota transformace.	5
2.3.2	Tvarová paměť a superelastické vlastnosti	5
2.3.3	Vliv tepelného zpracování na superelasticitu	7
2.3.4	Vliv legujících prvků na tvarovou paměť a superelasticitu	9
2.3.4.1	Vliv tantalu, zirkonia a platiny	9
2.3.4.2	Vliv galia a germania.....	12
2.4	Fázové transformace v systému titan-niob-vodík.....	13
2.4.1	Rovnovážný diagram Ti-H	13
2.4.2	Rovnovážný diagram Nb-H.....	16
2.5	Vliv vodíku na slitiny Ti-Nb.....	18
2.6	Metody přípravy a aplikace Ti-Nb.....	24
3	Experimentální část.....	27
3.1	Příprava slitiny	27
3.2	Tepelné zpracování	28
3.3	Označení vzorků.....	28
3.4	Metalografické studium mikrostruktury.....	28
3.5	Studium pomocí elektronové mikroskopie.....	29
3.6	Měření mikrotvrdosti.....	30
4	Výsledky a diskuze	31
4.1	Výsledky metalografického studia.....	31
4.2	Výsledky fázové analýzy	42
4.3	Výsledky mikroanalýzy.....	47
4.4	Výsledky měření mikrotvrdosti	52
5	Závěr	61
6	Použité zkratky, symboly a jednotky.....	62
7	Použitá literatura	64

1 Úvod

Moderní doba klade velké nároky nejen na technické materiály, ale rovněž na materiály používané v lékařství. Mezi progresivní materiály se již více než dvě desetiletí řadí slitiny na bázi Ti-Ni, které se aplikují pro svou tvarovou paměť a/nebo superelasticitu, vynikající houževnatost, dobrou únavou životnost, dobrou odolnost proti korozi.

V poslední době bylo zjištěno, že odolnost proti korozi u těchto slitin není pro lidské tělo dostačující, takže dochází k uvolňování kovových iontů a u citlivých osob může vznikat přecitlivělost na přítomnost niklu, který patří podle norem ČSN EN ISO 7405 (856301): Stomatologie - Hodnocení biologické snášenlivosti zdravotnických prostředků používaných ve stomatologii [1] a ČSN EN ISO 10993-1 (855220): Biologické hodnocení zdravotnických prostředků. Část 1-20 [2] mezi toxické, alergenní a karcinogenní prvky. Proto se pro aplikace v lidském těle hledají a vyvíjejí nové, vhodné náhrady na bázi titanu a dalších netoxických kovů se stejnými vlastnostmi, ať už se sníženým obsahem nebo zcela bez niklu. Důležitou podmínkou při výběru těchto kovů je zejména jejich vynikající biokompatibilita, tj. snášenlivost materiálů na jejich bázi in vivo. Biokompatibilní materiál se posuzuje podle interakce s prostředím, zejména podle jeho působení na cytotoxické, toxikologické a alergické reakce a infekční procesy, dále na karcinogenní, teratogenní či mutagenní změny v organismu. Materiál nesmí neovlivňovat koagulace, vyvolávat zánětlivé reakce a uvolňovat potenciálně toxické látky, rovněž by měl být kontrolován a řízen rozsah a charakter biodegradace.

Mezi novější materiály, které vykazují vynikající biokompatibilitu v souladu s cytotoxicitou čistých kovů, patří slitiny na bázi titanu a niobu. Jev tvarové paměti v binárních Ti-Nb slitinách byl poprvé detekován Bakerem v roce 1971, a to na slitině Ti-35 hm.% Nb. Po letech výzkumu byly připraveny a studovány slitiny s 16,7 – 50 hm.% Nb, legované např. Sn, Al, Ta, Pd, Zr, Ge, Ga u níž vratná deformace dosahuje 3 ~ 4%.

Cílem této práce bylo shrnutí dosavadních poznatků základních vlastností slitin na bázi Ti-Nb a možností jejich přípravy. Pro experimentální přípravu vzorků byly zvoleny slitiny Ti-22at.% Nb a Ti-25at.% Nb. Na těchto slitinách bylo provedeno metalografické studium s fotodokumentací mikrostruktury, měření mikrokrotvrdoti a strukturně fázová analýza.

2 Teoretická část

2.1 Rozdělení slitin titanu

V závislosti na alotropických modifikacích Ti mohou být jeho slitiny rozděleny do tří kategorií: α , $\alpha + \beta$ a β . Na jejich mechanické i fyzikální vlastnosti má vliv nejen chemickém složení, ale rovněž způsob tepelného zpracování. Struktura α -slitin Ti je tvořena tuhým roztokem α -stabilizátorů Al a/nebo Sn a dalších legujících prvků, jako např. Zr, Mn, Fe, Cr a Mo. Slitiny $\alpha + \beta$ obsahují prvky stabilizující α i β fáze až do pokojových teplot. Pokud obsahují slitiny β -stabilizátory, jako jsou V, Nb, W, Fe, Ta a Mo, pak je až do pokojových teplot stabilizována β -fáze a slitiny patří mezi β -slitiny [3]. Slitiny β -Ti, které nacházejí aplikace zejména v leteckém a kosmickém průmyslu, patří rovněž mezi nadějně biokompatibilní materiály pro lékařské použití. Podrobněji se β -slitinami zabývají další kapitoly.

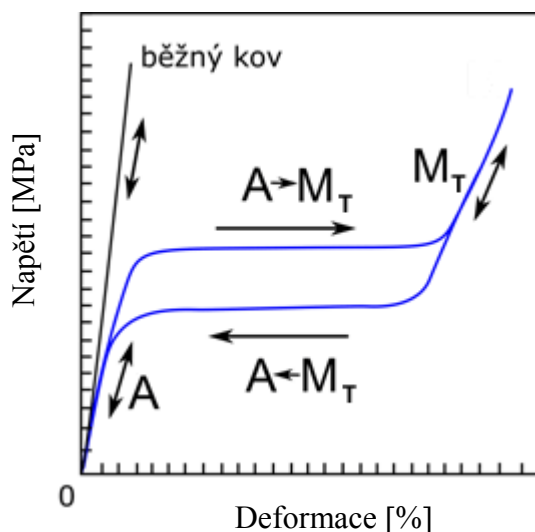
2.2 Charakteristika paměťového jevu

Jev tvarové paměti můžeme vysvětlit takto: kov při určité teplotě přechází z jedné krystalické struktury do jiné. To je vyvoláno tím, že se slitina snaží udržet v energeticky nejvýhodnějším stavu, proto vždy usiluje o přeorientování, a proto vyvíjí do krystalografické mřížky sílu, která je za daných podmínek energeticky nejúspornější. Zajímavou vlastností těchto slitin je elastická deformace, která u běžných kovů nepřesahuje 1%. U slitiny s tvarovou pamětí (Shape Memory Alloys – SMA) může plně vratná deformace dosahovat až 15% [4,5].

Tvarovou paměť můžeme pozorovat zejména u kovových slitin, ale nalezena byla i u keramiky, polymerů a organických látek. Jev tvarové paměti (Shape Memory Effect – SME) byl poprvé experimentálně pozorován a fyzikálně vysvětlen na slitině zlato-kadmium (Au-Cd) v roce 1951. Výzkum v tomto oboru významně vzrostl až po roce 1963, kdy byl tento jev náhodně pozorován na slitině Ni-Ti, která je známa pod názvem Nitinol [5]. Později byl objeven i v dalších slitinách uvedených v tab. 1.

Slitiny s jevem tvarové paměti mohou za určitých podmínek vykazovat superelasticitu. Superelasticitu (obr. 1) je jev, který se vyskytuje u paměťových slitin při deformaci za teploty vyšší než A_f (austenit finiš), ale pod teplotou M_d (napěťově indukovaný martenzit). Součástí, na kterou působí tahové nebo tlakové napětí, byla

původně v austenitu a vlivem napětí se přetransformovala na martenzit, po odtížení se opět vrací do austenitu. Napětově indukovaný martenzit (stress-induced martensite – SIM) tedy není závislý na změně teploty, ale pouze na velikosti vnějšího zatížení.



Obr. 1 Závislost deformace (ϵ) - napětí (σ) pro SMA s deformačním martenzitem [6].

Tab. 1 Přehled slitin vykazující tvarově paměťový jev [7].

Slitina	Složení	Teplotní hystereze	Teplotní oblast pro použití
Ag-Cd	44 - 49 at.% Cd	15°C	-190 až -50°C
Au-Cd	46,5 - 50 at.% Cd	15°C	30 až 100°C
Cu-Al-Ni	28 - 29 at.% Al, 3 - 4,5 at.% Ni	35°C	-140 až 100
Cu-Sn	15 at.% Sn		-120 až 30°C
Cu-Zn	38,5 - 41,5 at.% Zn	10°C	-180 až -10
Cu-Zn-Me (Si, Mn, Al)	Několik at. % Me	10°C	180 až 200
In-Tl	18 - 23 at.% Tl	4°C	60 až 100°C
Ni-Al	36 - 38 at.% Al	10°C	-180 až 100°C
Ni-Ti	49 - 51 at.% Ni	30°C	-50 až 110°C
Fe-Pt	25 at.% Pt	4°C	-130°C
Mn-Cu	5 - 35 at.% Cu	25°C	-250 až 180°C
Fe-Mn-Si	30 hm.% Mn, 5% Si	100°C	-200 až 150°C

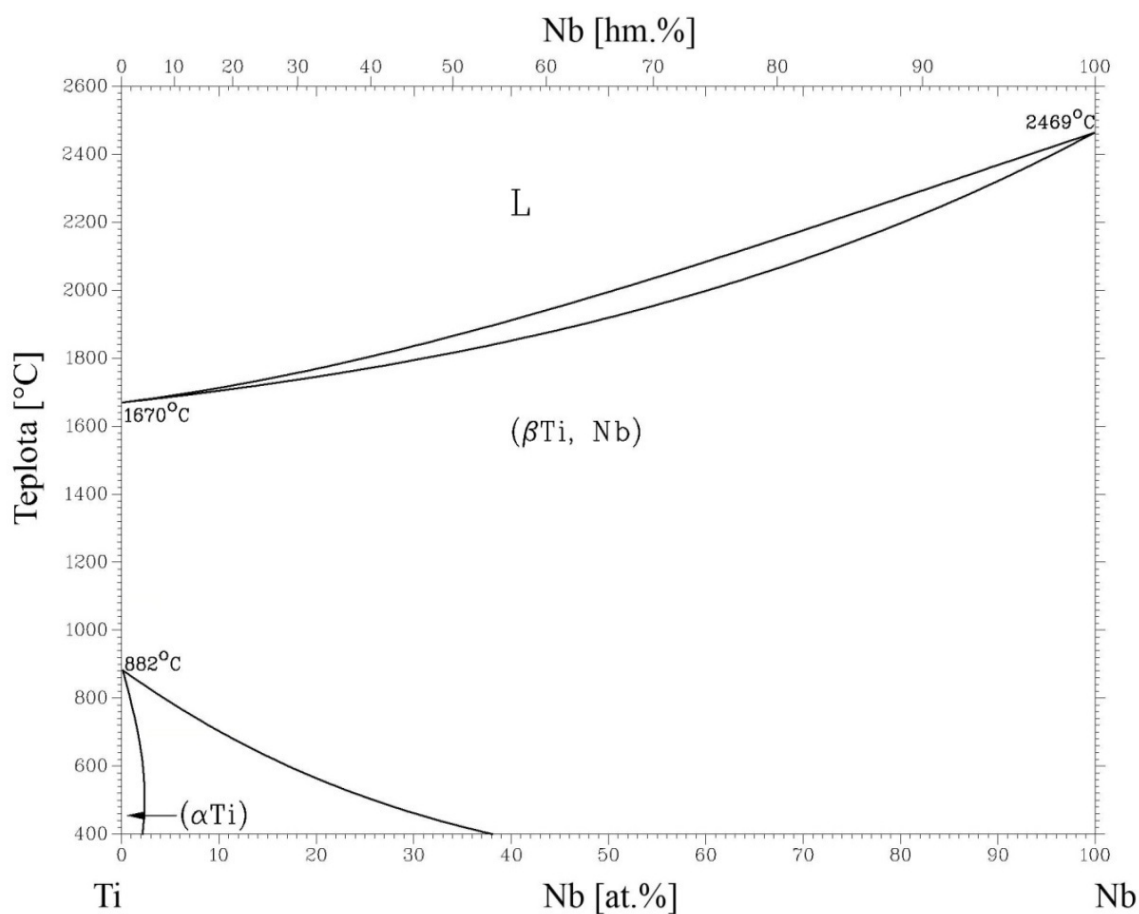
Slitiny Ti-Ni s tvarovou pamětí byly díky svým výborným tvarově paměťovým vlastnostem, superelasticitě a odolnosti proti korozi úspěšně aplikovány jako biomedicínské materiály - ortodontické ohebné dráty, kostní dlahy a stenty. Nedávno zjištěný problém hypersensitivity a toxicity Ni stimuloval vývoj slitin s tvarovou pamětí bez obsahu Ni [8].

Dlouhodobý výzkum a vývoj ukázal, že i β -slitiny Ti jsou nadějně slitiny s tvarovou pamětí a superelasticitou pro biomedicínu. Tyto slitiny rovněž vykazují martenzitickou transformaci z β s neuspořádanou kubicky centrovanou strukturou na ortorombický α' -martenzit nad kritickým obsahem legury [8]. V této práci je věnována pozornost slitině Ti-Nb, kterou podrobněji charakterizují následující kapitoly.

2.3 Základní charakteristiky slitiny Ti-Nb

V binárním systému Ti-Nb (obr. 2) s úplnou rozpustností neprobíhají žádné reakce a vyskytují se v něm následující fáze:

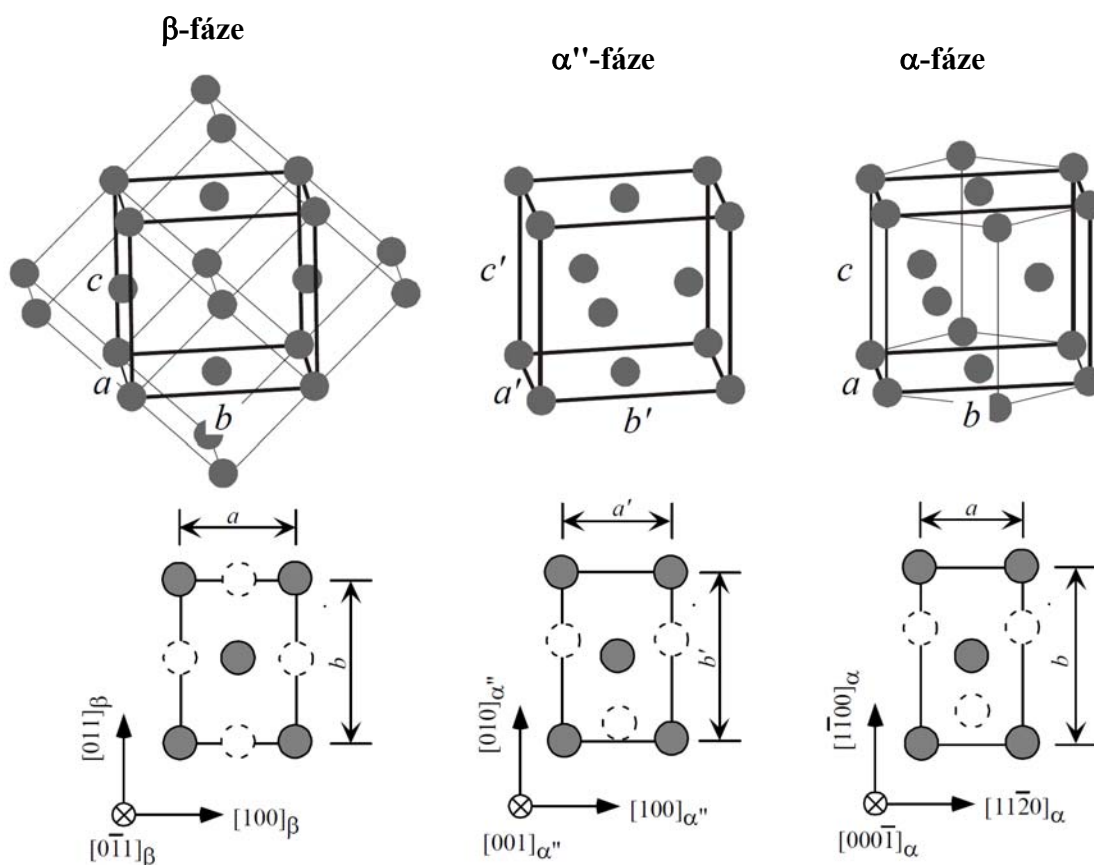
- Tuhé roztoky β -Ti a β -Nb s existencí v celém rozsahu koncentrací pod křivkou solidu s omezením na straně Ti při poklesu teplot z 882 na 400°C a při rostoucím obsahu Nb do 38 at. %.
- Tuhý roztok α -Ti s omezenou retrográdní rozpustností niobu, vlivem které dojde při teplotě pod 500°C ke snížení obsahu Nb z 2,5 at. % na 2 at. % při 400°C.



Obr. 2 Binární diagram Ti-Nb [9]

2.3.1 Krystalografie a teplota transformace.

Ve slitinách na bázi Ti-Nb vede ochlazování z oblasti β -fáze (KSC) k martenzitické transformaci β -fáze na fázi- α' (hexagonální) nebo α'' (ortorombickou). Jev tvarové paměti je spojen s reverzibilní transformací mezi fázemi β a α'' . Obrázek 3 schematicky znázorňuje vztah mřížek fází- β , α'' a α . Ortormbický martenzit- α'' byl považován za distorzi hexagonální struktury α -Ti; osy a' a c' ortorombické buňky odpovídají osám a a c hexagonální buňky a b' ortorombické buňky odpovídá $\sqrt{3}a$. Parametry mřížky α -Ti jsou $a = 0,295\text{nm}$ a $c = 0,468\text{nm}$, jež vedou k výsledku $b/a = 1,732$ a $c/a = 1,586$. Naproti tomu u β -fáze jsou oba poměry b/a a c/a rovny $\sqrt{2}$ [10].



Obr. 3 Vztah mřížek mezi fázemi β , α'' a α [10].

2.3.2 Tvarová paměť a superelastické vlastnosti

Slitiny na bázi Ti-Nb byly v posledních letech předmětem intenzivního výzkumu z hlediska mikrostruktury, fázových transformací, mechanických vlastností a jevu tvarové paměti (SME). Bylo zjištěno, že teploty martenzitické transformace klesají s rostoucím obsahem Nb. Tvarová paměť s 3% vratnou deformací byla získána u slitin Ti-(22-29 at.%)

Nb a tréninkem s cyklickým zatížením a odtížením se superelastická zlepšila na 3,3% [11].

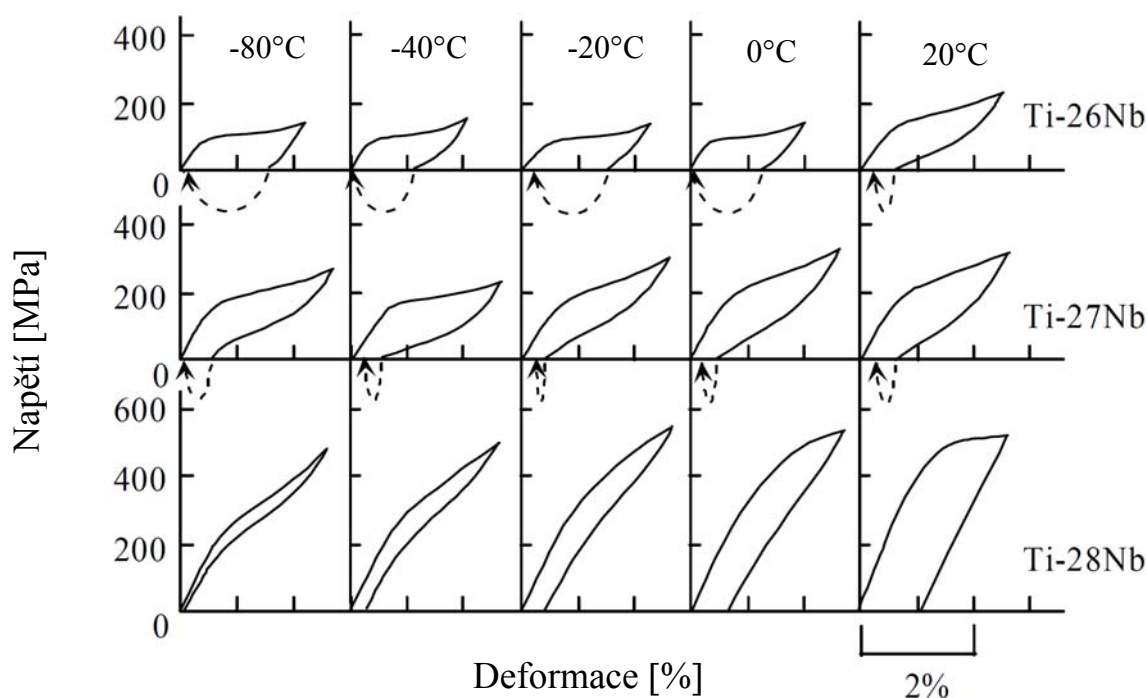
Jak bylo uvedeno výše prvním objevitelem tvarové paměti ve slitině Ti-Nb byl Baker. Zjistil, že jev tvarové paměti ve slitině Ti-35 hm.% Nb (Ti-21,7 at.% Nb) byl výsledkem přeměny α'' na β . Uvedl, že krátký čas stárnutí při 300–500°C zlepšil tvarovou paměť vlivem precipitace ω -fáze, ale neprokázal superelasticitu. Nebylo provedeno studium mikrostruktury ani kvantitativní analýza vztahu mezi tvarovou pamětí a ω -fází. Superelastická Ti-Nb binárních slitin při pokojové teplotě byla naopak pozorována v [12], ačkoli vratná deformace byla malá v důsledku nízkého kritického napětí pro deformaci skluzem [11].

Superelastická deformace je určena deformací mřížky za vzniku martenzitické struktury z mateřské mřížky. Pro vývoj superelastických slitin s větší vratnou deformací je velmi důležité studovat mřížkové konstanty mateřské a martenzitické fáze v Ti-Nb slitinách. Avšak udávané mřížkové konstanty α'' martenzitu a β mateřské fáze vykazovaly značný rozptyl [11].

Nově bylo zjištěno, že superelastická může být vyvolána ve slitinách na bázi Ti-Nb a Ti-Mo, jako jsou např. systémy: (Ti-4Mo-4,4Zr-4,9Al-2Sn-2Cr-1Fe (hm.%) [13], Ti-Nb-Sn [14], Ti-(8–10)Mo-4Nb-2V-3Al (hm.%) [15], Ti-Nb-Al [16], Ti-Mo-Ga [17], Ti-Nb-Zr [18], Ti-Nb-O [19] a Ti-Nb-Ta [20] slitiny.

Na obr. 4 jsou uvedeny závislosti napětí-deformace pro různé teploty pro slitiny Ti-(26–28)Nb. Čárkovaně se šipkou je naznačen návrat do původního tvaru po ohřevu. U slitiny Ti-26Nb byl při deformaci v rozmezí teplot -80 až 0°C pozorován jev tvarové paměti a při 20°C byla detekována superelastická, i když návrat do původního tvaru nebyl úplný. U slitiny Ti-27Nb byla superelastická pozorována při teplotách mezi -80 a 20°C. Slitina Ti-28Nb projevuje při -80°C dobrou superelasticitu, ale se stoupající teplotou se trvalá deformace se zvýšila [10].

Mez kluzu odpovídá napětí pro vyvolání martenzitické transformace a roste stoupající teplotou, což odpovídá zvýšení stability mateřské fáze při teplotách nad M_s tzn., že v souladu s Clausius-Clapeyronovým vztahem pro napětově indukovanou martenzitickou transformaci je při vyšší teplotě potřebné vyšší napětí. Při teplotě zkoušení vyšší než 0°C byla obnova tvaru obtížně pozorována, to znamenalo, že napětí pro vznik martenzitu bylo vyšší než kritické skluzové napětí [10].

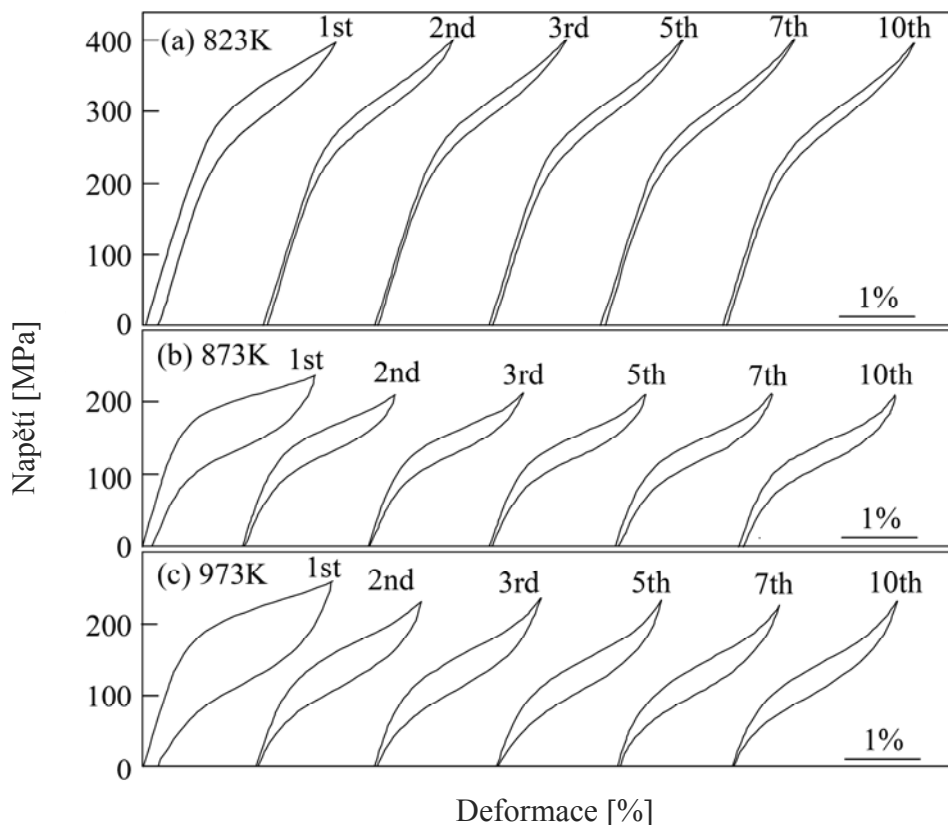


Obr. 4 Křivky napětí-deformace získané při zatížení a odtížení při různých teplotách pro slitiny Ti-(26-28) at.% Nb [10].

2.3.3 Vliv tepelného zpracování na superelasticitu

Velkou nevýhodou slitin Ti-Nb je nízké kritické skluzové napětí. Intersticiální prvky jako O a N účinně zvyšují kritické skluzové napětí v důsledku účinku zpevnění tuhým roztokem. Kritické skluzové napětí slitin na bázi Ti-Nb může být rovněž zlepšeno termomechanickým zpracováním. Bylo zjištěno, že nízkoteplotním žíháním po tváření za studena se zlepšují superelastické vlastnosti [10].

Obrázek 5 znázorňuje závislosti napětí-deformace při cyklických zkouškách tahem slitiny Ti-22Nb-6Zr. V každém cyklu byly vzorky zatíženy do 2,5% deformace v tahu a poté byly odtíženy. Všechny vzorky vykazovaly dobrou superelasticitu, zejména vzorek žíhaný při 550°C projevuje dokonalé superelastické chování s úzkou napěťovou hysterezí. Toto chování může být vyvoláno zvýšením napětí pro vznik martenzitu a kritického skluzového napětí vlivem přítomnosti jemných α -precipitátů a struktury s malými subzrny. Bylo zjištěno, že jemná a hustě precipitovaná ω -fáze účinně zvyšuje kritické skluzové napětí a stabilizuje superelasticitu [10].



Obr. 5 Závislosti napětí-deformace pro cyklické tahové zkoušky se zatěžováním maximálně do 2,5% deformace při pokojové teplotě pro slitinu Ti-22Nb-6Zr po tepelném zpracování při (a) 550°C (823K), (b) 600°C (873K) a (c) 700°C (973K) [10].

Jak bylo již výše uvedeno, pro zlepšení superelasticity binárních Ti–Nb slitin je nezbytné zvýšit kritické skluzové napětí, které je možné u těchto slitin provést v podstatě dvěma způsoby, a to buď precipitací ω -fáze, anebo deformačním zpevněním [8].

1) Vyloučení ω -fáze je možné docílit stárnutím zařazeném po rozpouštěcím žíhání, kdy dochází k precipitačnímu zpevnění.

ω -fáze se vyskytuje jako metastabilní fáze ve slitinách Ti a Zr obsahující β -stabilizátory a má škodlivé účinky na mechanické vlastnosti. Může vzniknout buď **při kalení** z vysoké teploty (**atermická ω -fáze**), anebo po **stárnutí** při nízké nebo střední teplotě (**izotermická ω -fáze**). Je známo, že izotermická ω -fáze vede k prudkému poklesu houževnatosti a zvýšení tvrdosti. Ačkoli byly publikovány informace o ω -fázi v Ti–Nb binárních slitinách, podrobný výzkum o účinku ω -fáze na vlastností tvarové paměti a superelasticity nebyl zatím proveden.

2) Zvýšení kritického skluzového napětí v Ti–Nb binárních slitinách lze dosáhnout rovněž deformačním zpevněním válcováním za studena s následným žiháním při středních teplotách [8].

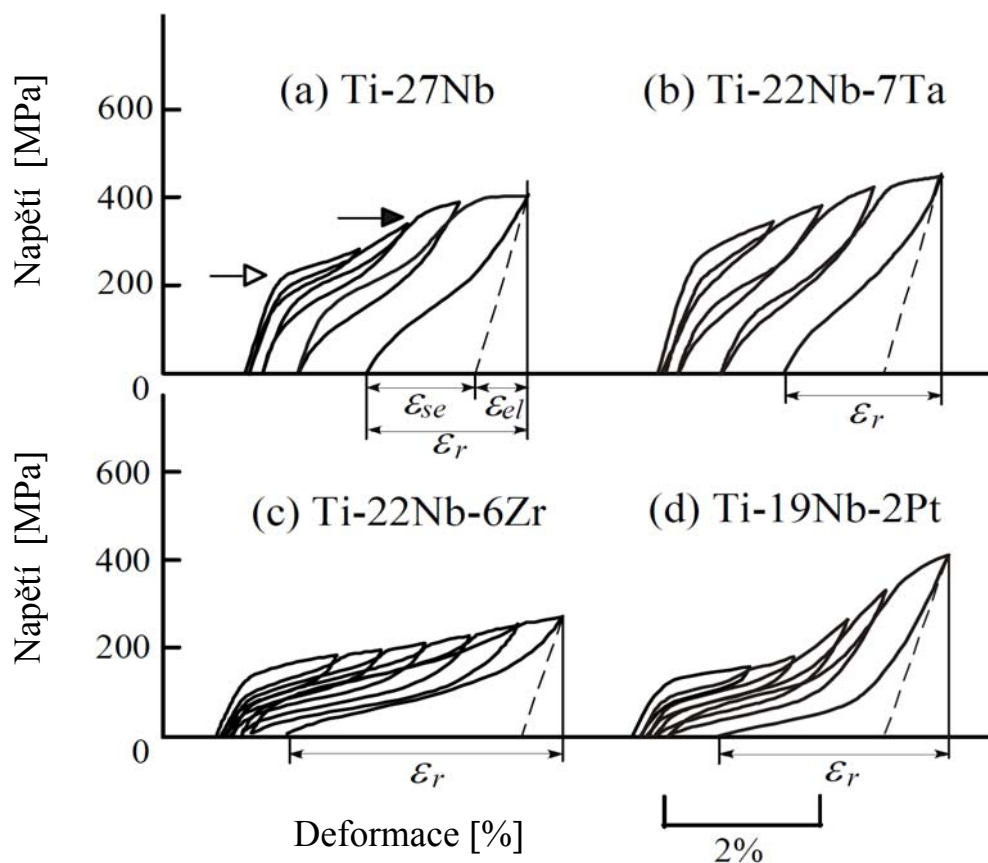
2.3.4 Vliv legujících prvků na tvarovou paměť a superelasticitu

Legování slitin Ti-Nb s vratnou deformací v rozmezí 3 ~ 4% se provádí např. Sn, Al, Ta, Pd, Zr, Ge, Ga. Tyto prvky upravují teplotu martenzitické transformace, zlepšují mechanické vlastnosti a chování tvarové paměti [3, 21].

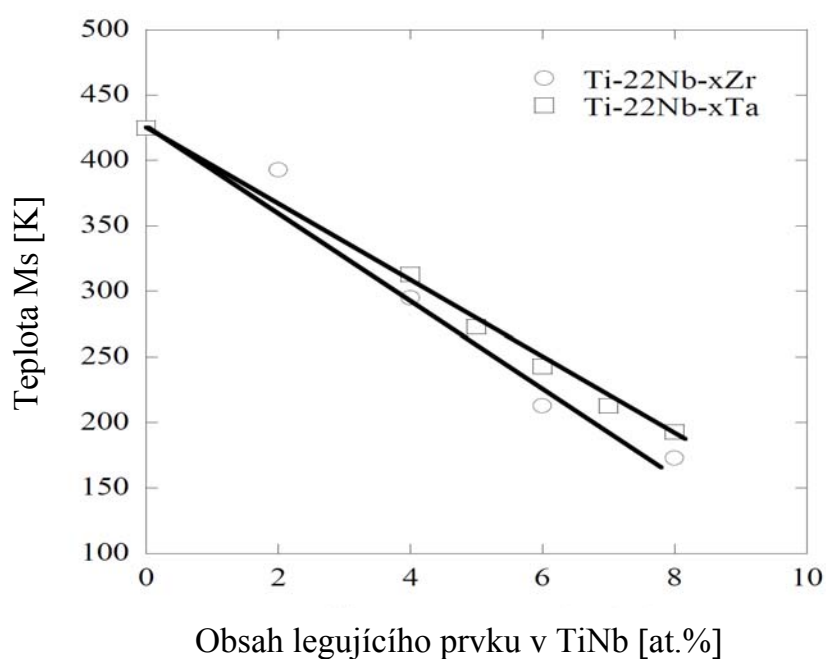
2.3.4.1 Vliv tantalu, zirkonia a platiny

Vliv ternární příměsi na superelastické chování slitin na bázi Ti-Nb je znázorněn na křivkách napětí-deformace při pokojové teplotě (obr. 6 b-d). Navíc při zvýšení o 1 at. % příměsi se teplota martenzitické přeměny M_s ve slitině Ti-22Nb snižuje přibližně o 30°C v případě Ta nebo o 35°C v případě Zr (obr. 7). To znamená, že obě příměsi mají podobný účinek na pokles teploty M_s , i když bylo Zr považováno za prvek neovlivňující teploty transformace α/β . Rovněž je možné z průběhu diagramů předpokládat, že slitiny Ti-22Nb se 7at.% Ta nebo 6 at.% Zr se chovají obdobně jako Ti-27Nb. Přídavek Pt rovněž značně ovlivňuje M_s . Bylo zjištěno, že přídavek 1 at.% Pt snižuje přibližně o 160°C teplotu transformace, to tedy odpovídá 4 at.% Nb a hodnota M_s u slitiny Ti-19Nb-2Pt je obdobná jako u slitiny Ti-27Nb. Superelastické chování s maximální vratnou deformací ϵ_r 1,9 % u slitiny Ti-22Nb se 7at.% Ta je obdobné jako v případě slitiny Ti-27Nb [10].

Naproti tomu slitiny Ti-22Nb-6Zr a Ti-19Nb-2Pt vykazují dobrou superelasticitu s vratnou deformací 3,5% a 3,0%. Předpokládá se, že větší vratná deformace těchto slitin je důsledkem větší transformační deformace, neboť elastická deformace ϵ_{el} slitiny Ti-22Nb-6Zr je menší než u slitin Ti-27Nb a Ti-22Nb-7Ta (obr. 6). Transformační deformace ϵ_M se zvýšením obsahu o 1 at.% legujícího prvku snižuje o 0,13 % v případě Ta nebo o 0,28 % v případě Zr. S nárůstem obsahu Nb o 1 at.% poklesne transformační deformace ϵ_M o 0,34 % ve směru [011] (obr. 8). Ze srovnání slitin o různém složení, jež mají podobnou M_s , (Ti-27Nb, Ti-22Nb-6Zr a Ti-22Nb-7Ta), vyplynulo, že přídavek Zr je nejefektivnější pro zvýšení transformační deformace. Substituce Nb zirkoniem účinně zvyšuje transformační deformace se zachováním obdobné M_s [10].

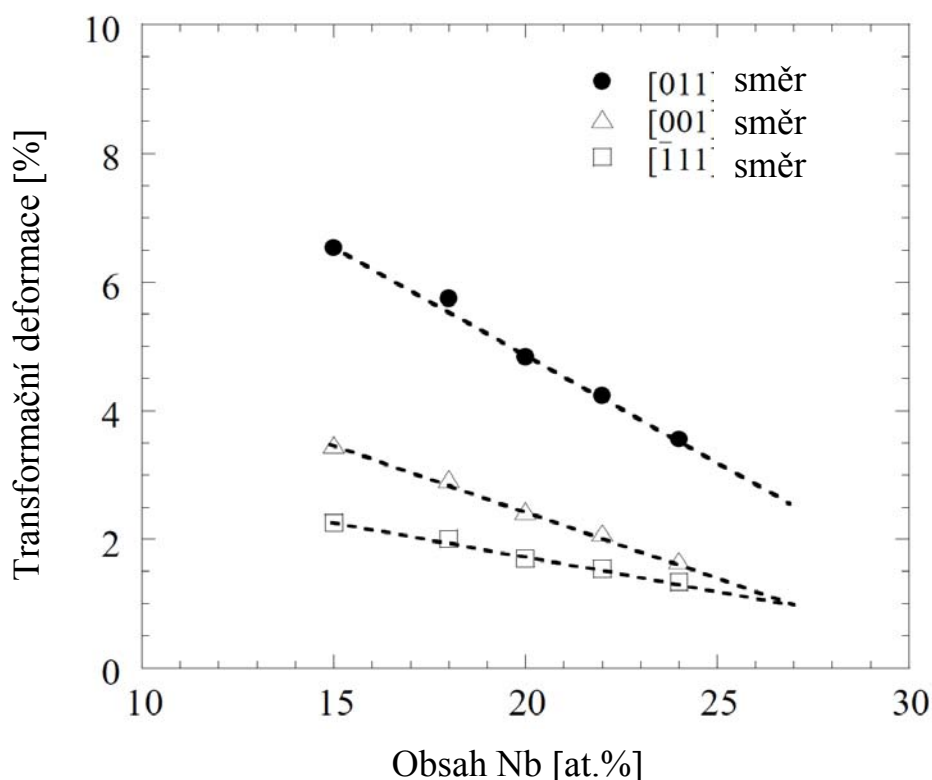


Obr. 6 Závislost napětí-deformace po cyklických tahových zkouškách pro slitiny (a) Ti-27Nb, (b) Ti-22Nb-7Ta, (c) Ti-22Nb-6Zr a (d) Ti-19Nb-2Pt [10].



Obr. 7 Účinek přidavku Zr a Ta na martenzitickou transformaci teploty M_s slitiny Ti-22Nb [10].

Bylo zjištěno, že přidavek Pt jako náhrada Nb je rovněž účinná pro zvýšení transformační deformace superelastických slitin na bázi Ti-Nb, neboť Pt je čtyřikrát účinnější pro snížení M_s než Nb, zatímco Pt je jen třikrát účinnější pro snížení transformační deformace než Nb. Přídavek Ta není tak účinný, aby snížil transformační deformaci. Přidáním intersticiálních prvků lze zlepšit superelastické vlastnosti [10].

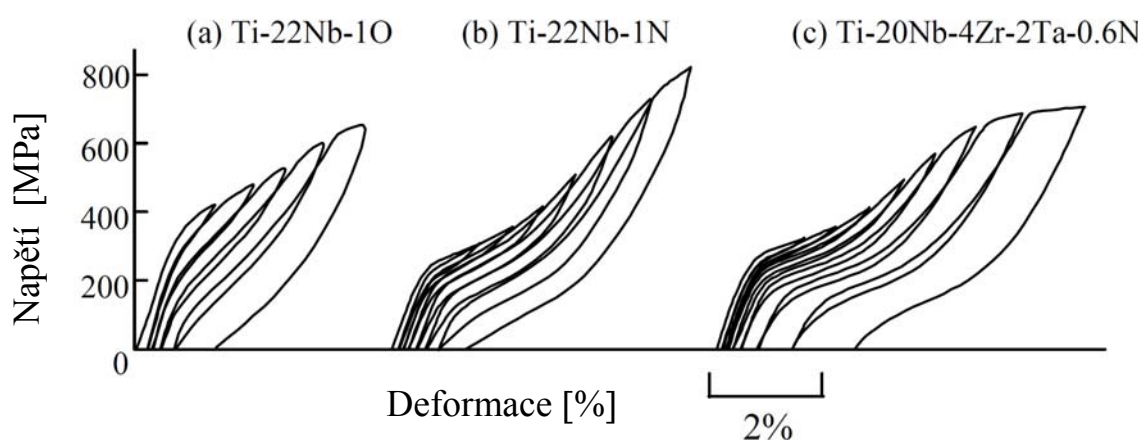


Obr. 8 Závislost transformační deformace binárních Ti-Nb slitin v závislosti na orientaci zrn [10].

Závislosti deformace na napětí při pokojové teplotě pro slitiny Ti-22Nb-1O, Ti-22Nb-1N a Ti-20Nb-4Zr-2Ta-0,6N jsou zobrazeny na obr. 9. Z obrázku vyplývá, že všechny vzorky vykazují superelastické chování při pokojové teplotě. Slitina Ti-22Nb vykazuje tvarovou paměť při pokojové teplotě a M_s okolo 157°C, přičemž intersticiální O a N transformační teplotu výrazně snižují [10].

Na rozdíl od Ti-27Nb (obr. 6 a) zvyšuje přidavek intersticiálních prvků účinně kritické skluzové napětí (Obr. 9), které představuje napětí pro oblast sekundárního zpevnění. Předpokládá se, že zvýšení kritického skluzového napětí přídavkem O nebo N je důsledkem účinku zpevnění tuhým roztokem, neboť po tepelném zpracování vzorků nebyly pozorovány žádné precipitáty. Maximální deformace ϵ_r 2,7% a 3,9% byly zjištěny

ve slitinách Ti-22Nb-1O a Ti-22Nb-1N, což znamená, že slitina Ti-22Nb-1N má vyšší kritické skluzové napětí než slitina Ti-22Nb-1O a to vede ke stabilnější superelasticitě s vyšší vratnou deformací. Slitina Ti-20Nb-4Zr-2Ta-0,6N vykazuje téměř dokonalou superelasticitu, kdy aplikovaná deformace je nižší než 3,5% (obr. 9 c). Vlivem kombinace účinků Zr a N byla pozorována velká superelastická se 4 % vratnou deformací a velkým kritickým skluzovým napětím 660 MPa rovněž u slitiny Ti-20Nb-4Zr-2Ta-0,6N. Na základě těchto poznatků je možné usuzovat, že slitiny na bázi Ti-Nb-Zr s malým přídavkem intersticiálních prvků by mohly být vhodnými kandidáty pro superelastické lékařské aplikace [10].



Obr. 9 Vliv dusíku a kyslíku na závislost napětí-deformace získané při cyklických tahových zkouškách (a) Ti-22Nb-1O, (b) Ti-22Nb-1N and (c) Ti-20Nb-4Zr-2Ta-0,6N [10].

2.3.4.2 Vliv galia a germania

Účinek Ga na snížení transformačních teplot je nižší než např. v případě legování slitiny hliníkem. Slitina Ti-Nb-Ga neprojevuje při pokojové teplotě superelasticitu, protože teplota reverzibilní martenzitické transformace je vyšší než pokojová teplota. Pomocí mechanicko-dynamické analýzy však byla z křivek závislosti deformace na teplotě v průběhu tepelného cyklování za působení vnějšího napětí potvrzena zřetelná obnova tvaru při teplotách nad pokojovou teplotou [22].

Slitina Ti-Nb-Ge je tvořena mateřskou β -fází, atermickou ω -fází a hrubými částicemi $(\text{Ti}, \text{Nb})_5\text{Ge}_3$, které příliš nepřispívají ke zpevnění slitiny. Přítomnost hrubých částic $(\text{Ti}, \text{Nb})_5\text{Ge}_3$ během rekrystalizace zastavuje pohyb hranic zrn, takže po rozpouštěcím žíhání byla pozorována zjevná textura, která byla směsí textury rekrystalizačního typu $\{112\}_\beta <110>_\beta$ a deformačního typu $\{112\}_\beta <110>_\beta$. Přídavek Ge

má větší vliv na snížení transformačních teplot než přidavek Al nebo Ga. Transformační teploty Ti-Nb-Ge jsou mnohem nižší než je pokojová teplota. Ti-Nb-Ge projevuje úplnou superelasticitu při teplotách nižších než pokojová teplota a nejvyšší dosažená superelastická deformace v testovaných podmínkách byla 5% při -80°C [22].

2.4 Fázové transformace v systému titan-niob-vodík

Nejlepší technologické vlastností mají slitiny Ti-Nb, které obsahují více než 30 at.% Nb na bázi metastabilního tuhého roztoku β . V materiálech na bázi Ti-Nb [23] je možné částečně nahradit dražší niob vodíkem, který je jedním ze stabilizátorů fáze β a může významně v závislosti na množství ve slitině ovlivnit teploty fázových transformací [24]. Z rovnovážných binárních diagramů na obr. 10 (a) a 11 (a) je možné určit, jaké fáze s vodíkem a při jakých teplotách budou vznikat.

2.4.1 Rovnovážný diagram Ti-H

V rovnovážném binárním systému Ti-H dochází v závislosti na koncentraci vodíku k několika fázovým přeměnám za vzniku fází, uvedených v následující tabulce 2 a popsaných níže [25].

Tab. 2 Reakce a teploty přeměn v binárním diagramu Ti-H pro různé koncentrace a tlak vodíku [25].

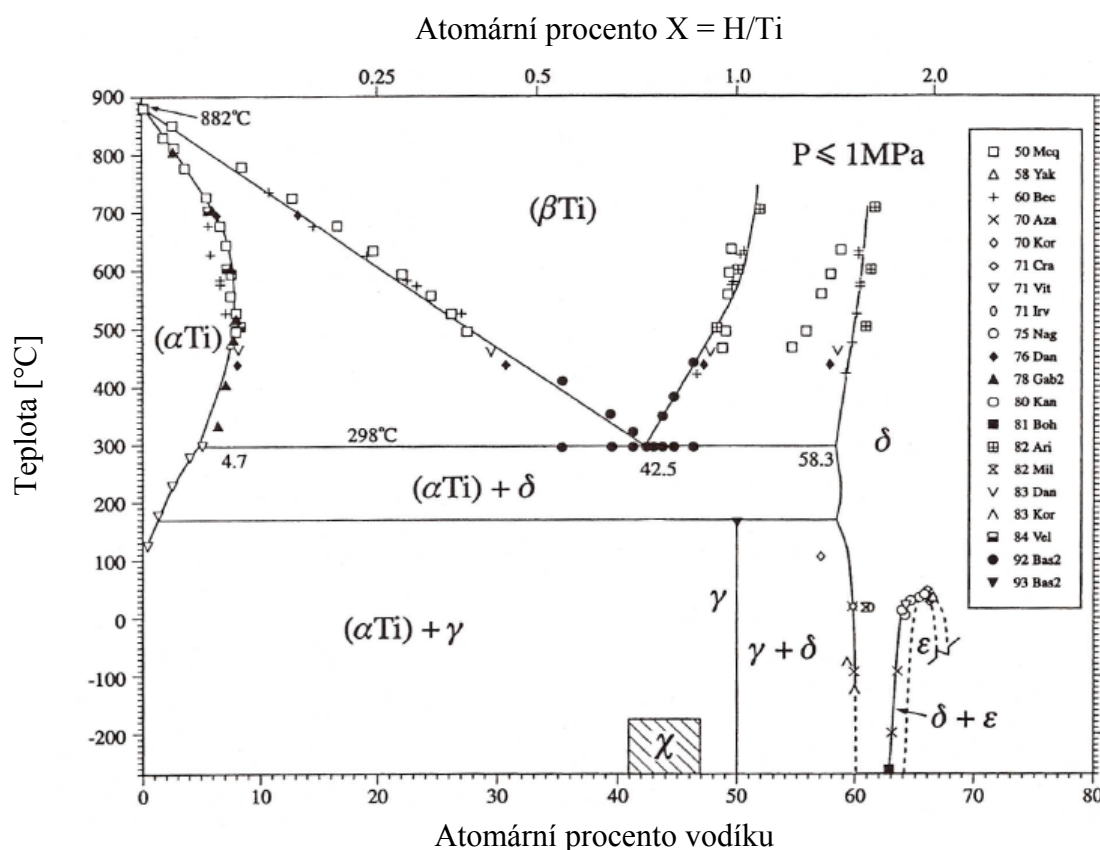
Reakce/přeměna	Složení fází [at. %] H	Teplota [°C]	Tlak [Pa]	Typ reakce/ přeměny
$L \leftrightarrow \beta\text{Ti}$	0	1670	$1 \cdot 10^5$	$s \leftrightarrow l$
$\beta\text{Ti} \leftrightarrow \alpha\text{Ti}$	0	882	$1 \cdot 10^5$	Alotropická
$\alpha\text{Ti} \leftrightarrow \omega\text{Ti}$	0	25	$\geq 2 \cdot 10^9$	Alotropická
$(\beta\text{Ti}) \leftrightarrow (\alpha\text{Ti}) + \delta$	42,5; 4,7; ~58,3	298	Pod ~ 10	Eutektoidní
$\alpha + \delta \leftrightarrow \gamma \text{ (a)}$	~ 1; ~57; ~50	168	$1 \cdot 10^5$	Peritektoidní
$\chi \leftrightarrow \chi_{sc}$	41,2 do ~ 48,1 (b)	-268,9	$1 \cdot 10^5$	Přechod do supravodivého stavu
$\varepsilon \leftrightarrow \delta$	66,7	37	Pod ~ 10	Kongurentní/
$\chi \rightarrow \kappa + \{\tilde{\alpha}\} \rightarrow \gamma + \tilde{\alpha} \rightarrow \delta + \alpha$ (c)	~ 43	-143 do 27	$1 \cdot 10^5$	Nereverzibilní přeměny při ohřevu

(a) Reakce $(\alpha + \delta) / \gamma$ je pouze částečně reverzibilní, reverzibilita byla pozorována pouze za podmínek rychlého ochlazení.

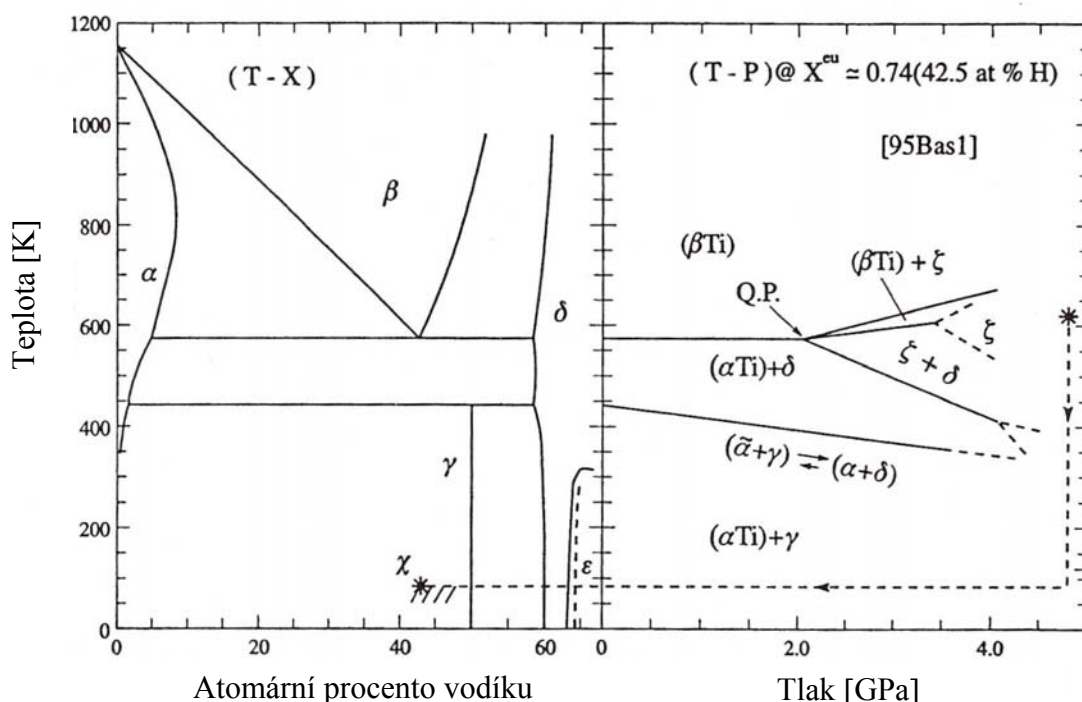
(b) V rozmezí koncentrací od 11,5 do 41,5 at. % vodíku se podle [26] stávají vzorky s χ -fází supravodivými.

(c) $\tilde{\alpha}$ reprezentuje jemné částice kovového Ti s vysoce nedokonalou krystalovou strukturou, jejíž mřížkový parametr je blízký parametru čisté α -fáze Ti, když teplota vzroste na 187°C, závorky {} označují, že tato fáze není přímý produkt přeměny, ale vytváří se postupně.

Na obr. 10 (a) je zobrazen rovnovážný fázový diagram teplota - složení (T - X) pro Ti-H pro $P \leq 1.10^6$ Pa. Pro tlak $P \leq 4.10^9$ Pa je schematická část diagramu (P-X)* vztahující se k obr. 10 (a) zobrazena na obr. 10 (b). V systému kov-vodík je vždy důležitou termodynamickou proměnnou rovnovážný tlak vodíku, proto jsou kvazibinární řezy T-X a P-X získány z ternárních diagramů P-X-T, kde **P** je tlak [Pa], **T** je teplota [K nebo °C] a **H** koncentrace je dána jako $X = H/Nb$ [at.% nebo hm.% H] [25].



Obr. 10 (a) Rovnovážný fázový paragram Ti-H pro tlak $P < 1.10^6$ Pa [25].



Obr. 10 (b) Schéma digramu T-P pro tlak $P \leq 4 \cdot 10^9$ Pa a pro koncentraci $X \approx 0,74$. Stanovený čtverný bod je označen jako Q.P. Čárkovaně je označen způsob vzniku χ -fáze [25].

V závislosti na množství vodíku a teplotě byly v systému popsány následující fáze [25]:

- **(α Ti)** – neuspořádaná intersticiální slitina vodíku v HTU struktuře α Ti. (α Ti) existuje až do teploty 882°C , která představuje transformační teplotu $\alpha \leftrightarrow \beta$ elementárního titanu, a do maximální koncentrace ~ 8 at.% H ($X = 0,087$) při $\sim 550^\circ\text{C}$.
- **(β Ti)** – neuspořádaná intersticiální slitina vodíku v KSC struktuře elementárního titanu. (β Ti) existuje nad 298°C a při koncentracích vodíku alespoň do ~ 51 at.% H ($X = 1,04$). (β Ti) se eutektoidně rozpadá podle rovnice $(\beta\text{Ti}) \leftrightarrow (\alpha\text{Ti}) + \delta$ (detailněji viz tab. 3).
- **δ -fáze** - Ti-H s KPC strukturou, existuje při teplotách pod -100°C až do teplot minimálně $\sim 700^\circ\text{C}$ a při teplotě 300°C se koncentrace pohybuje v rozsahu od $X \approx 2$ (66,7 at. % H) až do $X \approx 1,40$ (58 at.% H).
- **ϵ -fáze** – Ti-H fáze se strukturou FCT, existuje pro teploty pod 37°C a pro koncentrace vodíku přibližně $X = 2$ (66,7 at.% H).

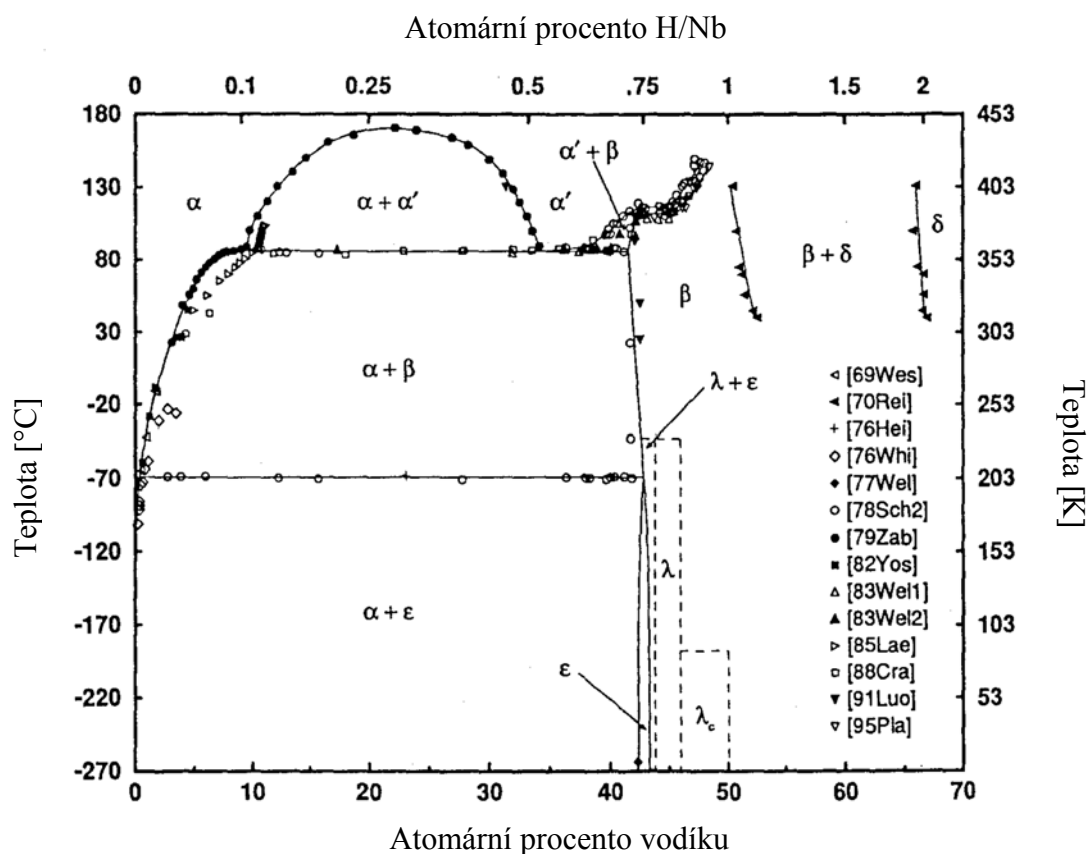
- **γ -fáze** - Ti-H fáze se strukturou ortorombickou plošně centrovanou, existuje pro teploty pod 168°C a pro koncentrace vodíku přibližně $X = 1$ (50 at.% H). Při teplotě $168 \pm 0,8^\circ\text{C}$ podstupuje γ -fáze peritektoidní reakci: $(\alpha + \delta) \leftrightarrow \gamma$. Tato je pouze částečně reverzibilní.
- **ζ -fáze** – Ti-H fáze s FCT strukturou, vzniká při tlacích nad $\sim 2 \cdot 10^9$ Pa, a to pro koncentrace vodíku a teploty odpovídající eutektoidnímu bodu. ζ -fáze se transformuje na χ -fázi během snižování tlaku po ochlazení na teplotu kapalného dusíku.
- **χ -fáze** – Ti-H fáze se strukturou FCT, vzniká během kalení Ti-H při teplotě 327°C a tlaku $\sim 4,5 \cdot 10^9$ Pa na -193°C . χ -fáze je supravodivá s $T_c = -268,7^\circ\text{C}$. Při atmosférickém tlaku a pod -178°C je χ -fáze metastabilní. Po ohřevu na pokojovou teplotu se rozpadá za vzniku dvou nesupravodivých fází ($\tilde{\alpha} + \gamma$), kde $\tilde{\alpha}$ jsou jemné precipitáty elementárního titanu s nedokonalou mřížkou.
- **κ -fáze** – přechodná fáze mezi χ a γ se stejnou strukturou jako γ , ale obsazování tetraedrických intersticiálních poloh atomy H (D) na rovinách typu $\{110\}$ není zpočátku stechiometrická jako v případě fáze γ , ale nad -68°C je κ -fáze je zcela přeměněna na γ strukturu. κ -fáze je supravodivá s parametrem T_c [27].

2.4.2 Rovnovážný diagram Nb-H

Obdobně jako u systému Ti-H je i pro fázový diagram systém Nb–H charakteristický vznik různých fází. Celkový pohled na binární diagram systému Nb-H v rozsahu $0 \leq X \leq 2$ a pro tlak vodíku $\leq 8 \cdot 10^6$ Pa znázorňuje obr. 11 (a), smíšené oblasti fáze ($\alpha' + \beta$) uvádí detailněji obr. 11 (b). Vybrané body fázových přeměn z obr. 11 (a) a (b) v závislosti na koncentraci H (T-X) uvádí tab. 3 [25].

Tab. 3 Reakce a teploty přeměn v binárním diagramu Nb-H pro různé koncentrace a tlak vodíku [25].

Reakce/přeměna	Složení fází [at. %] H	Teplota [°C]	Tlak [Pa]	Typ reakce/ přeměny
$L \leftrightarrow \text{Nb}$	0	2469	$1 \cdot 10^5$	$s \leftrightarrow l$
Bod přeměny	23,6	171	~ 2	Přeměna vyššího řádu
$\alpha' \leftrightarrow \alpha + \beta$	34; 10; 42	87	0,013	Trojný bod
$\beta \leftrightarrow \varepsilon$	42,9	-66	neurčeno	Přeuspořádání
$\beta \leftrightarrow \lambda$ fáze	44 do ~ 49	Pod ~ -40	neurčeno	Přeuspořádání



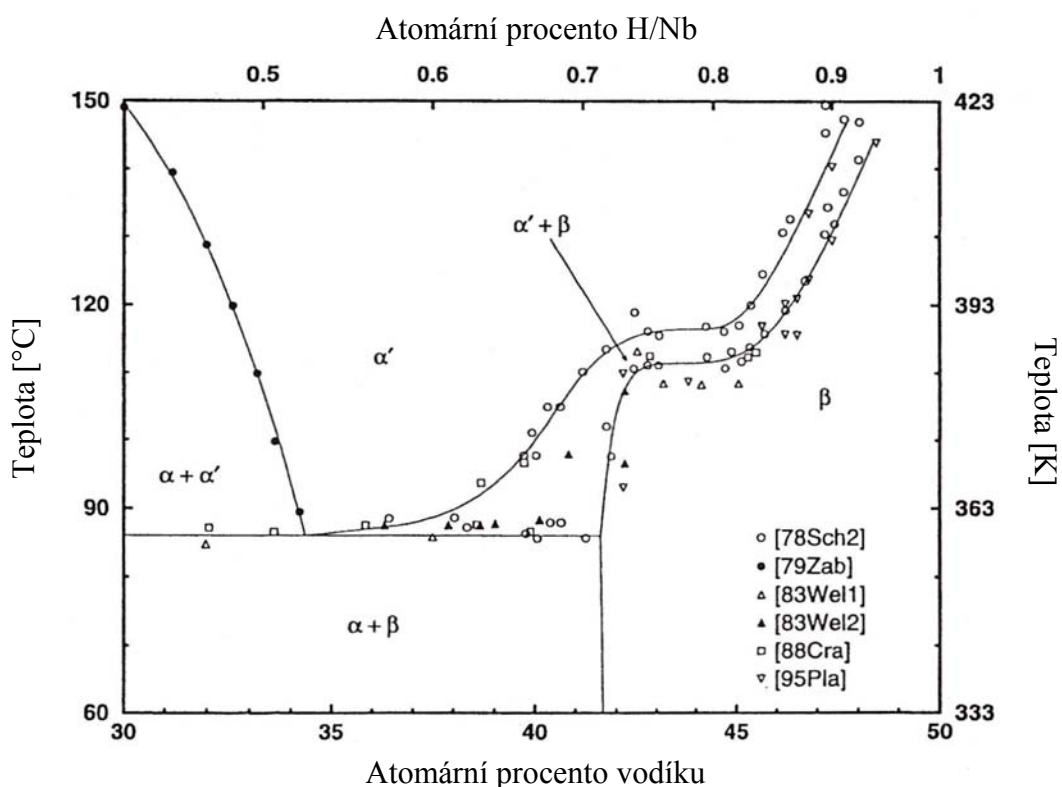
Obr. 11 a) Diagram T-X pro systém Nb-H, tlak $\leq 8 \cdot 10^6$ Pa [25].

V binárním diagramu (obr.11 a)) systému Nb – H byly určeny následující fáze [25]:

- **α -fáze** - intersticiální tuhý roztok vodíku v niobu s KSC strukturou, H obsazuje tetraedrické intersticiální polohy náhodně. Oblast α -fáze se s rostoucí teplotou rozšiřuje a je omezena křivkami rozpustnosti ohraničujících oblasti $(\alpha+\epsilon)$, $(\alpha+\beta)$ a $(\alpha+\alpha')$, která je oblast fázové směsi, až po koncentraci vodíku $X = 0,31$ (24 at. % H).
- **α' -fáze** – neuspořádaná intersticiální tuhý roztok vodíku v niobu s KSC strukturou, se stejnou mřížkou jako má α , toto označení platí pro rozsah koncentrací vodíku od $0,31$ (24 at. % H) $\leq X \leq 0,9$ (47 at.% H) a pro teploty nad hranicemi dvoufázových oblastí $(\alpha+\alpha')$ a $(\alpha'+\beta)$.
- **β -fáze** – fáze Nb-H s plošně centrovanou ortorombickou strukturou, ve které se vodík umísťuje pouze ve čtyřech tetraedrických intersticiálních polohách a vzniká tak uspořádaná struktura. Nejvyšší teplota existence β -fáze je $\sim 150^\circ\text{C}$, zatímco pro teploty přibližně pod -30°C , β -fáze projde řadou přeuspořádání, které vedou k

ϵ -fázi a skupině λ -fází. Pro výše uvedený rozsah teplot se oblast existence β -fáze vyskytuje v intervalu koncentrací $0,7 \text{ (41 at.\% H)} \leq X \leq 1,05 \text{ (51 at.\% H)}$.

- **δ -fáze** – fáze Nb–H s KPC strukturou ve které vodík obsazuje tetraedrických intersticiálních polohy v niobu s KPC mřížkou. Teplotní rozsah výskytu δ -fáze zatím není přesně stanoven, ale je známo, že se tato fáze vyskytuje v intervalu koncentrací vodíku: $1,8 \text{ (64 at.\% H)} \leq X \leq 2,0 \text{ (67 at.\% H)}$
- **ϵ -fáze**, fáze Nb–H s mřížkou jako β -fáze, ale dochází k přeuspořádání vakancí v submřížce vodíku, polohy atomů kovu se nemění. Fáze je někdy označována jako Nb₄H₃ a vzniká z β -fáze pro koncentrace $X = 0,75 \text{ (43 at.\% H)}$ pod transformační teplotou – 69°C.

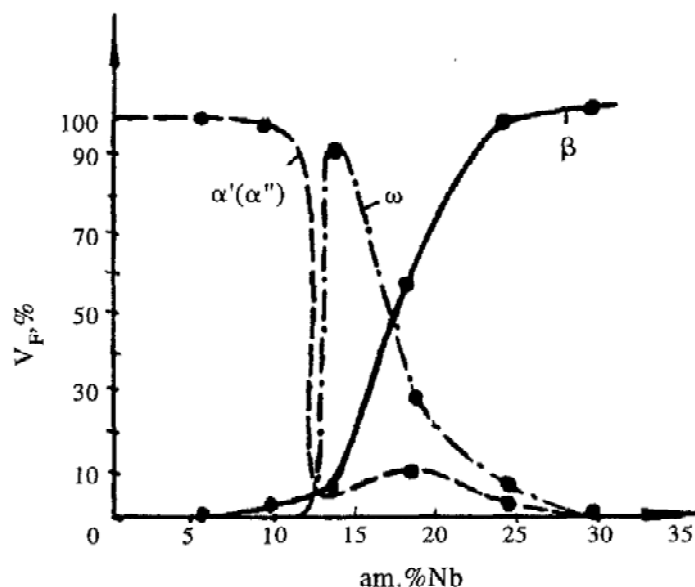


Obr. 11 b) Diagram T–X systému Nb–H, znázorňuje detailněji hranici smíšené fázové oblasti ($\alpha' + \beta$) [25].

2.5 Vliv vodíku na slitiny Ti–Nb

Změnu fázového složení v závislosti na obsahu Nb u zakalených slitin Ti–Nb znázorněných na obr. 12 je možné do určité míry ovlivnit legováním vodíkem. Na základě dříve publikovaných údajů byl sestaven graf vyjadřující kvalitativní změnu fázového složení s koncentrací Nb. Při koncentraci 5,4 at.% Nb vzniká α' -martenzit, při 9,6 at.% Nb

α'' -martenzit a nepatrné množství β -tuhého roztoku, pro koncentrace Nb od 13,4 at.% až do 24 at.% je struktura tvořena třemi fázemi $\beta + \alpha'' + \omega$, nad 29,7 at.% Nb byla detekována struktura $\beta + \omega$ a pro 33 at.% Nb β tuhý roztok. Při koncentraci 13,4 at.% Nb precipituje ω -fáze v netypické formě velkých desek (až 100 nm). Ve slitině s 18,1 a více at.% Nb precipituje ω -fáze jako disperzní částice [24].



Obr. 12 Změna obsahu podílu fází / obsah niobu v ochlazovaných slitinách [24].

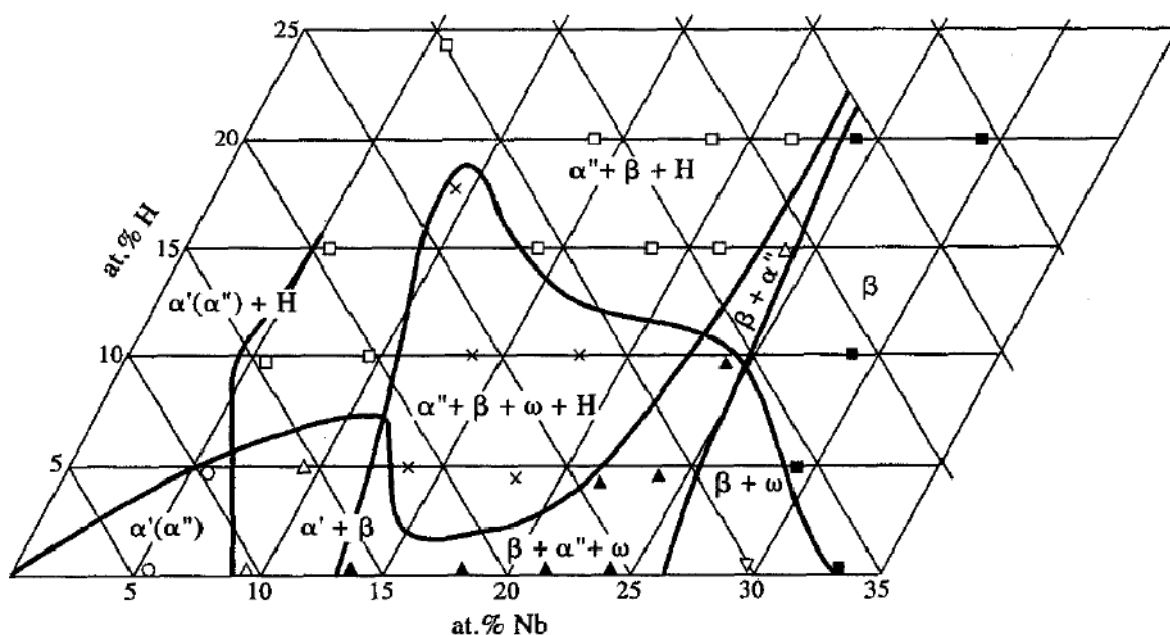
Přídavek 5,0 at.% H do slitiny Ti–5,4 at.% Nb způsobuje změnu symetrie mřížky martenzitu z hexagonální na romboickou. Při obsahu vodíku nad 10,0 at.%, je možné ve struktuře stabilizovat metastabilní β -fázi. V případě obsahu vodíku nad 15,0 at.% se v rtg. difraktogramu objeví linie s $d/n = 0,187$ nm, kterou nebylo možné spojit s žádnou dosud známou fází. Výskyt stejného píku byl pozorován rovněž ve slitinách s obsahem do 21,5 at.% Nb. Existence píku může být spojena s výskytem fáze X obsahující vodík. Ze studia pomocí rtg. a TEM analýzy bylo určeno fázové složení zakalených slitin s různým obsahem niobu a vodíku (tab. 4) [24].

Diagram složení fází uvedený na obr. 13 byl sestaven pro slitiny Ti-Nb-H kalené z oblasti výskytu teplot β . Z obrázku vyplývá, že přídavek vodíku posouvá hranice oblastí výskytu různé fází k nižším obsahům niobu. Ve slitinách Ti-13,4 at.% Nb 5,0 (10,0) at.% H a Ti-9,6 at % Nb 17,5 at. % H dochází k precipitaci částic ω - fáze stejně jako ve slitině Ti-13,4 at.% Nb [24].

Tab. 4 Fázová složení systému Ti-Nb-H [24].

At. % Nb	Obsah vodíku [at. %]						
	0,16	5	10	15	17,5	20	24
5,4	α'	α''	$\alpha''+\beta+(X)$	$\alpha''+X+\beta$	-	-	$\alpha''+X+(\beta)$
9,6	$\alpha''(\beta)$	$\alpha''+\beta$	$\alpha''+X+\beta$	-	$\alpha''+X+\omega+(\beta)$	-	-
13,4	$\beta+\omega+\alpha''$	$(\beta)+\omega+\alpha''+X$	$\beta+\omega+\alpha''+X$	$\beta+\alpha''+X$	-	$(\beta)+\alpha''+X$	-
18,1	$\beta+\alpha''+\omega$	$\beta+\omega+\alpha''+X$	$\beta+\alpha''+X+\omega$	$\beta+\alpha''+X$	$\beta+\alpha''+X$	$\beta+\alpha''+X$	-
21,5*	$\beta+\alpha''+\omega$	$\beta+\omega+\alpha''$	$\beta+X+\alpha''+(\omega)$	$\beta+\alpha''+X$	-	$\beta+\alpha''+X$	-
24*	$\beta+\omega+\alpha''$	$\beta+(\omega+\alpha'')$	$\beta+(\omega+\alpha'')$	$\beta+(\alpha'')$	-	β	-
29,7	$\beta(\omega)$	β	β	-	-	β	-
33	β	-	β	-	-	-	-

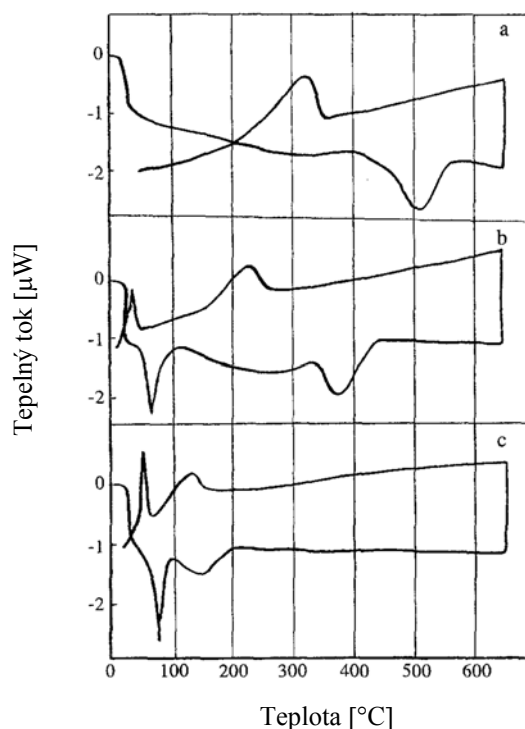
Pozn. * ve slitinách obsahující více než 5,0 at. % H jednofázového β tuhého roztoku stanoveno okamžitě po ochlazování



Obr. 13 Metastabilní diagram Ti-Nb-H [24].

Pro definování rozsahu teplot fázových transformací způsobených ohřevem a ochlazením byla provedena termická analýza ochlazených slitin Ti-18,1 at.% Nb s 0,16, 10,0 a 17,5 at.% H. Slitina s 0,16% H má strukturu $\beta+\alpha''+\omega$ a přidavek vodíku nad 10,0% H vede k výskytu X-fáze. Křivky DSC po ohřevu na 650°C a další ochlazování na pokojovou teplotu je znázorněno na obr. 14. Je zřejmé, že povaha endotermického účinku ve slitině bez vodíku při teplotě 450-550°C je analogická tepelnému účinku ve slitině s 10,0% H při 350-430°C a ve slitině s 17,5% H při 100-200°C. Stejným způsobem jsou

během ochlazování pozorovány v oblasti teplot 350-200°C, 250-150°C a 150-80°C exotermické účinky ve slitinách bez vodíku, s 10,0% H a se 17,5% H spojené se stejnou transformací. Zvýšený obsah vodíku ve slitině vede ke snížení teploty těchto transformací [24].



Obr. 14 Křivky DSC ohřevu a ochlazování slitiny Ti-18,1 at.%Nb-H s různým složením vodíku a) 0,16 at.% H, b) 10,0 at.% H, c) 17,5 at.% H [24].

Je třeba zdůraznit výskyt reverzibilní nízkoteplotní transformace probíhající při 50-100°C během ohřevu a při 50-25°C v procesu ochlazování ve slitinách s vodíkem, které mají v původní struktuře X-fázi. S rostoucím množstvím X-fáze ve struktuře slitiny od 10,0% do 17,5% H se zvyšuje velikost reverzibilního účinku [24].

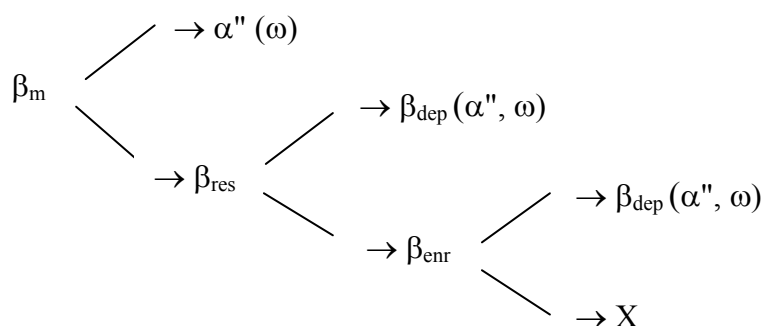
Z toho vyplývá, že nízkoteplotní reverzibilní transformace je úzce spojena s výskytem X-fáze. Charakter transformace byl určen z rtg. studia fází pro teploty od -100 do 400°C u slitiny Ti-21,5Nb-15,0H, jejíž složení se blíží slitině Ti-18,1Nb-17,5H. Je zajímavé, že v této slitině po vytvoření struktury $\beta + \alpha'' + X$ nastal proces přirozeného stárnutí vzorků, zatímco ihned po ochlazování měla jednofázovou β -strukturu. Bylo dokázáno, že v celém difraktogramu je jen jedna samostatná linie, která patří X-fázi.

V případě ohřevu na 50°C je sledováno zmizení linií X-fáze. Intenzita linií α'' -martenzitu, které nejsou vrstveny na liniích X-fáze zůstává prakticky nezměněná. Linie

β -fáze mají dvě maxima, která označují platnost dvou β -tuhých roztoků různého složení, v systému obohacených a ochuzených o vodík [24].

Pomocí DSC bylo při ohřevu slitiny zjištěno, že do 50°C dochází k zániku X-fáze, ale martenzit zůstává zachován, při 100°C se obohacuje tuhý roztok β vodíkem na úkor X-fáze, martenzit α'' začíná mizet, při 200°C martenzit α'' téměř zmizí a struktura je monofázová se stabilní β -fází. Při teplotě 200°C byla tedy zjištěna reverzibilní transformace $\alpha'' \rightarrow \beta$. Další ohřev až na 400°C s rychlostí 100°C/h nevyvolává již žádný vznik nových fází. Po zakalení ze 400°C na pokojovou teplotu je ve struktuře stabilní tuhý roztok β a po stárnutí se fázové složení vrací na původní. Během procesu stárnutí β -fáze dochází k martenzitické transformaci $\beta \rightarrow \alpha''$ (ω) a transformaci $\beta \rightarrow X$ [24].

Bylo dále zjištěno, že s poklesem teploty na 0, -20 a -100°C se martenzitická transformace $\beta \rightarrow \alpha''$ zintenzivňuje, což při velmi nízkých teplotách vede k tomu, že zbytková fáze β se stále obohacuje vodíkem, stává nestabilní a následně se část podrobuje transformaci na X-fázi. Vznik fáze X ve slitině Ti-21,5Nb-15,0H byl potvrzen pozorováním pomocí elektronové mikroskopie. Precipitáty X-fáze jsou vyloučeny jako desky a střídají se s fází β , takže struktura má „perlitický“ charakter. V oblastech sousedících s hydridem je pozorován dvojčatěný α'' -martenzit, což může být spojeno s přerozdělením vodíku ve struktuře. Následkem transformace $\beta \rightarrow \alpha''$ vodík přechází z α'' -martenzit do sousedního tuhého roztoku β , ve kterém poté proběhne diskontinuální rozklad (transformace eutektoidního typu) za vzniku X-fáze. Proces rozpadu metastabilní fáze β_m ve slitině s vodíkem během ochlazování může být popsán (obr. 15):



Obr. 15 Schematické znázornění rozkladu metastabilní fáze β_m ve slitině s vodíkem, kde β_{res} -zbytková β -fáze přesycená vodíkem vzniklá v důsledku transformace $\beta_m \rightarrow \alpha''$ (ω), β_{enr} - β -fáze obohacená vodíkem v důsledku vrstvení β_{res} , β_{dep} - β -fáze ochuzená o vodík v důsledku vrstvení β_{res} a β_{enr} [24].

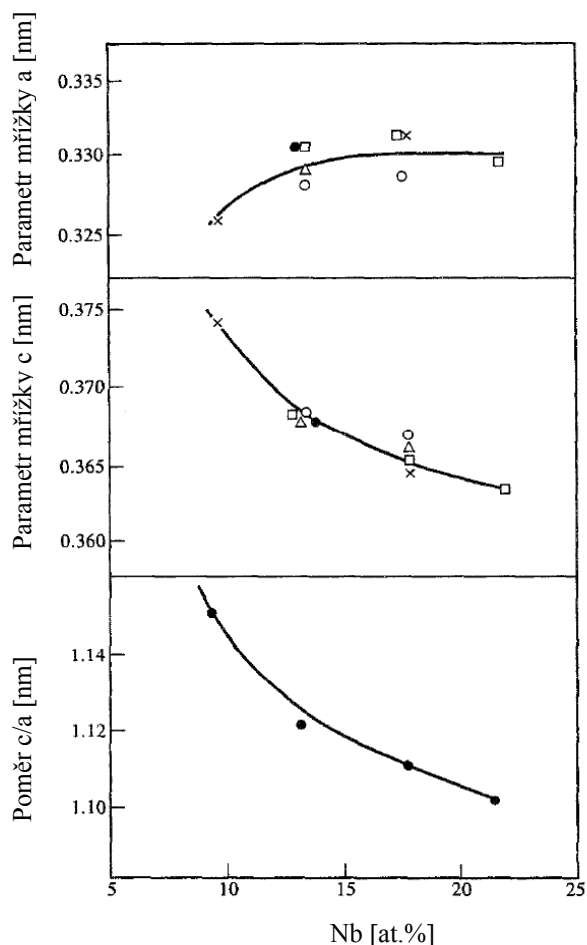
Transformace zbytkové β -fáze s klesající teplotou odpovídá binárnímu diagramu Nb-H. Fáze β_{dep} a β_{enr} mohou být uvažovány jako důsledek vrstvení β_{res} a X-fáze při eutektoidní transformaci vyvolané přítomností hydridu. Kromě toho eutektoidní transformace probíhá postupně, takže tuhý roztok β může zůstat zachován během vytvrzování a při stárnutí nastává jeho rozpad. Pokud uvažujeme, že X-fáze vzniká reakcí obdobnou jako je eutektoidní, měla by zachovávat určitý obsah vodíku při stejné koncentraci niobu. Se zvyšujícím obsahem niobu ve slitině, klesá množství vodíku nutné pro vytvoření X-fáze vlivem stabilizace hydridu MeH, na rozdíl od slitin s 5,4 a 9,6 at.% Nb s obdobným fázovým složením, pro které je charakteristický vznik MeH₂. Ve slitinách s 13,4 a 18,1 at.% Nb vyvolává při ochlazování větší množství Nb vznik ω -fáze, což vytlačuje vodík pryč ze struktury intenzivněji než v případě vzniku martenzitu, který má menší měrný objem. V tomto případě je zbytková β -fáze účinněji obohacená vodíkem a X-fáze vzniká při velmi malých koncentracích vodíku [24].

Zvýšení obsahu vodíku až do 21,5% vede k potlačení transformace $\beta \rightarrow \omega$ - a $\beta \rightarrow \alpha''$ a zachování velkého množství tuhého roztoku β , což sníží přesycení vodíku ve srovnání se slitinami méně legovanými niobem. V tomto případě vzniká X-fáze po částečném přerozdělení vodíku v β -fázi během stárnutí. Při vyšším obsahu Nb ve slitinách jsou transformace $\beta \rightarrow \alpha''$ a $\beta \rightarrow \omega$ potlačeny a pro precipitaci X-fáze je potřeba větší množství vodíku pro přesycení β tuhého roztoku. Vznik X-fáze v těchto slitinách je možný při poklesu teploty pod pokojovou, kdy proběhne transformace $\beta \rightarrow \alpha''$ a tuhého roztoku β se obohatí vodíkem [24].

Na vlastnosti mřížky X-fáze má samozřejmě rozhodující vliv obsah niobu, jak je uvedeno na obr. 16. Z uvedených závislostí parametrů mřížky a a c vyplývá, že s rostoucím obsahem Nb klesá poměr c/a . Je možné uvažovat, že tento fakt souvisí s tím, že X-fáze je přechodný hydrid mezi NbH, který má KSC mřížku s malými rombickými distorzemi, a TiH₂ se strukturou KPC. Vzhledem k tomu se velikost poměru c/a mění z 1 v KSC struktuře na 1,414 v KPC [24].

Změna krystalické struktury hydridu v systému Ti-Nb-H při zvýšeném obsahu niobu může být popsána následujícím schématem: KPC - BCT (FCT) - KSC. Změna z hydridu MeH₂ obsahující dva atomy vodíku na jeden atom kovu do MeH s jedním atomem kovu je v přímé souvislosti se vztahem c/a mřížky přechodného hydridu a počtem atomů kovu na atom vodíku. Množství vodíku potřebného k počátku precipitace bez

hydridu koreluje se změnou objemového podílu tuhého roztoku β . Existence ω -fáze ve struktuře podporuje vznik hydridu [24].



Obr. 16 Závislost změny parametrů mřížky a a c a poměru c/a na obsahu niobu pro X-fázi ve slitinách Ti-Nb-H: \circ - 5,0 at.% H, \triangle - 10,0 at.% H, \square - 15, 0 at.% H, \times - 17,5 at.% H, \bullet - 20,0 at.% H [24].

2.6 Metody přípravy a aplikace Ti-Nb

Titan s niobem patří do skupiny těžkovitavých kovů, jejichž charakteristickými rysy jsou: velká pevnost krystalové mřížky, vysoká teplota tavení, tvrdost a odolnost proti korozi, a proto běžné metalurgické postupy, které se využívají k výrobě jiných kovů, nejsou v případě titanu účinné. Problémy působí jeho velká reaktivnost s kyslíkem, vodíkem, dusíkem a uhlíkem, které i při velmi nízkých obsazích zvyšují tvrdost a křehkost a tím snižují tvářitelnost.

Příprava Ti slitin legovaných vysokotavitelnými kovy, jako např. Nb nebo Mo, je náročná a probíhá v několika etapách. Nejprve je nutné provést ve vysokoteplotních

tavicích zařízeních, jako je např. tavení elektronovým svazkem ve vakuu, vakuové obloukové tavení nebo plazmové tavení natavení komponent, které mají vysoké teploty tavení a zároveň i velké rozdíly v těchto teplotách ($T_{\text{Ti}} = 1670^{\circ}\text{C}$ a $T_{\text{Nb}} = 2469^{\circ}\text{C}$).

Pro výrobu vysoce reaktivních kovů, jako je titan, jsou vhodné plazmové pece s měděnými krystalizátory chlazenými vodou. Plazmová pec pracuje na principu ionizace plynu. V plazmovém hořáku se molekuly přiváděného inertního plynu – argonu ionizují a při styku s kovem se opět slučují. Proces slučování je doprovázen značným vývinem tepla, které se předává tavenému kovu. Zdrojem tepla v plazmových pecích je nízkoteplotní plazma, která je generována v plazmatronu. Proces tavení se provádí nejčastěji v měděných krystalizátorech chlazených vodou [28]. K přednosti této metody patří to, že nedochází ke znečištění kovu vlivem tavicího kelímku. Za nevýhodu lze pokládat nízkou homogenitu slitiny, která vzniká v důsledku natavení určité zóny plazmovým hořákem a následnému prudkému ochlazení vodou, která proudí měděnou lodičkou. Tímto způsobem vzniká nehomogenní struktura. Následně je tedy nutné zajistit homogenizaci slitiny delší dobou tavení nebo přetavením v jiném typu pece, jako je např. vakuová indukční pec.

Při vakuově indukční tavení (VIM) se dosahuje dobré chemické homogenity vhodnou volbou velikosti střídavého proudu, který ovlivňuje indukci a tím zabezpečuje intenzivní míchání tekutého kovu. VIM umožňuje větší vyrovnaní teplot tekutého kovu než jiné způsoby tavení. Pro tavení je možné volit různé druhy kelímků, avšak kelímky z oxidických materiálů nejsou doporučovány. Procesy odlévání je nutné provádět v argonové atmosféře s čistotou minimálně 4N6 nebo vyšší [29].

V současné době je snahou vyrábět slitiny titanu cestou práškové metalurgie (PM). V práci [30] autoři zkoušeli připravit slitinu Ti-39,3hm.% Nb práškovou metalurgií. Vzorky pro přípravu byly vyrobeny metodou HDH (sycení materiálu vodíkem, rozemletí a následné odvodíkování). Po stanovení distribuce velikostí prášků síťovou analýzou na jednotlivé frakce podle zvoleného rozsahu velikostí a homogenizace směsi, následovalo zhutnění, izostatické lisování a slinování ve vakuové peci při teplotách 1300 a 1400°C. Procesy roztřídění, homogenizace a zhutnění probíhaly v ochranné argonové atmosféře. U všech vzorků se zjišťovala závislost hustoty, poréznosti a homogenity chemického složení na teplotě a době slinování [30].

Z výsledku vyplynulo, že ve struktuře jsou částice Ti a Nb homogenně rozložené, ale teplota slinování 1300°C nebyla dostatečná, neboť došlo k vysoké pórovitosti.

Podrobné studium struktury, lokálního chemického složení a hustoty bylo provedeno při teplotě slinování 1400°C. K úplnému odstranění pórů je potřeba provést tváření za tepla, to může zajistit další zhutnění slinutých výlisků [30].

Jak již bylo naznačeno výše, slitiny titanu jsou neustále ve větším měřítku používány k výrobě implantátů a nejrůznějších medicínských potřeb. Jsou jimi často nahrazovány dříve používané klasické materiály, mezi které patří zejména nerezové oceli a/nebo slitiny typu Co-Cr. Dobré mechanické vlastnosti a odolnost proti korozi má slitina Ti6Al4V ($\alpha + \beta$ slitina Ti) a používá se pro ortopedické implantáty, ale studie prokázaly, že ionty vanadu a hliníku, jsou toxické a způsobují dlouhodobé zdravotní problémy. Navíc modul pružnosti je podstatně vyšší (110 GPa) než modul pružnosti lidské kosti (10-40 GPa). Tato vysoká hodnota je přisuzována vysokému objemovému podílu α -fáze [31]

Proto je velká pozornost věnována právě β -titanovým slitinám s biokompatibilními prvky (Nb, Ta, Zr), které jsou slibnými biomateriály pro kostní implantáty. Pro biomedicínské aplikace byly vyvinuty tyto slitiny: Ti-13Nb-13Zr [32], Ti-35Nb-5Ta-7Zr [33] a Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr [34], Ti12Mo-6Zr-2Fe [35], ale i jejich moduly pružnosti (55–85 GPa), jsou stále vyšší než již zmíněný modul pružnosti lidské kosti [31, 36]. Ze simulace metodou konečných prvků vyplynulo, že kloubní náhrady lépe napodobují kost při rozložení napětí, jestliže se použijí materiály s nižšími moduly elasticity. Velký rozdíl v modulech elasticity vede k nedostatečnému zatížení kosti v okolí implantátu (jev odstínění napětí) a k případnému poškození implantátu [36].

3 Experimentální část

3.1 Příprava slitiny

Pro přípravu experimentálních vzorků byly zvoleny slitiny o tomto složení: Ti-22at.% Nb a Ti-25at.% Nb. Výchozím materiálem pro navážku byla použita zakoupená předslitina Ti-45hm.% Nb, která byla dolegována kusovým titanem o čistotě 3N8. Pro tavbu byl zvolen měděný krystalizátor se dvěma lodičkami, což umožnilo najednou připravit slitiny s různým obsahem Nb, tedy v první lodičce slitinu Ti-22at.% Nb a v druhé slitinu Ti-25at.% Nb. Každá z lodiček má objem 50 cm³, na základě tohoto objemu byla stanovena hmotnost navážky, která činila pro Ti-22at.% Nb 297 g a, pro Ti-25at.% Nb 305 g. Vypočtené hmotnosti odpovídají celkovému objemu lodičky, takže aby se zabránilo přetečení kovu z lodičky při plazmovém tavení, musela být hmotnost navážky pro každou slitinu upravena na 250 g. Množství Ti, kterým byly obě slitiny dolegovány, je uvedeno v tab. 5.

Takto připravená navážka byla tavena v plazmové peci s vodou chlazeným měděným krystalizátorem. Pro přetavení se zvolily čtyři průchody zóny. První dva pouze v argonu a zbývající v argonu s přídavkem 5% vodíku. Tavení probíhalo s následujícími parametry: rychlost posuvu zóny 1cm/min, proud 590 A, napětí 65 V.

Po ukončení tavby byly oba ingoty v krystalizátoru intenzivně chlazeny proudící vodou po dobu 20 minut.

Tab. 5 Výpočet složení navážky slitin Ti-22 at.% Nb a Ti-25 at.% Nb a přepočet množství předslitiny Ti-45hm.% Nb a čistého Ti

	Slitina Ti-22 at.% Nb		Slitina Ti-25 at.% Nb	
Ti	64,64 hm%	161,6 g	60,73 hm%	151,8 g
Nb	35,36 hm%	88,4 g	39,27 hm%	98,2 g
Předslitina Ti-45hm.% Nb	196,4 g		218,2 g	
Množství Ti na dolegování	53,6 g		31,8 g	

3.2 Tepelné zpracování

Po tavení byla litá mikrostruktura homogenizačně žháná při teplotě 1100°C po dobu 12 hodin v peci Linn HT 1800 v ochranné atmosféře Ar (4N) a kaleny z teploty a kaleny z teploty 700°C.

Pro tepelné zpracování (TZ) bylo potřeba nařezat z připravených slitin vzorky o tloušťce 3-4 mm. Pro precipitační stárnutí byly z každé slitiny odebrány čtyři vzorky a ty byly v peci Linn HT 1800 podrobeny po dobu 1 hodiny rozpouštěcímu žhánání v ochranné atmosféře Ar (4N) při teplotě 900°C a následně z teploty 900°C kaleny do vody.

Precipitační stárnutí (PS) bylo provedeno v muflové peci LM-312.27 v ochranné atmosféře Ar (4N) při teplotách 200°C, 400°C a 600°C s výdrží na teplotě po dobu 1 hodiny a následným kalením do vody z žhacích teplot.

3.3 Označení vzorků

Pro lepší orientaci v připravených vzorcích bylo zvoleno označení uvedené v tab. 6.

Tab. 6 Označení vzorků po TZ

Teploty TZ		Slitina Ti-22at.% Nb	Slitina Ti-25at.%Nb
Po plazm. tavení		1A	2A
HŽ	1100°C	1B	2B
RŽ	900°C	1AR 900	2AR 900
PS	200°C	1AP 200	2AP 200
	400°C	1AP 400	2AP 400
	600°C	1AP 600	2AP 600

Pozn.: A - po plazmovém tavení, B - po TZ při 1100°C/12hod.,

HŽ – homogenizační žhánání, RŽ - rozpouštěcí žhánání, PS – precipitační stárnutí,

AP – rozpouštěcí žhánání a precipitační stárnutí, 1 - slitina Ti-22at.% Nb, 2 - slitina Ti-25at.%Nb

3.4 Metalografické studium mikrostruktury

Pro studium mikrostruktury byly použity vzorky po plazmovém tavení, homogenizačním žhánání, rozpouštěcím žhánání při 900°C a precipitačním stárnutí při teplotách 200°C, 400°C, 600°C. Všechny vzorky byly metalograficky zpracovány, tedy zalisovány do dentakrylu, broušeny, leštěny a leptány. Vzorky po precipitačním stárnutí

byly rozděleny pomocí pily Leco na dvě poloviny a vždy pouze jedna byla zalisována na přístroji MHT STANDARD 30 do dentakrylu.

Metalografický vý brus vzorků probíhal na přístroji MTH – Kompakt 1031 s automatickým nastavcem MHT APX 010 na brusných papírech o zrnitosti P 60, P 180, P 400, P 800, P 1000 a P 1200. Na každém brusném papíru byly vzorky broušeny po dobu 5 minut.

Leštění bylo provedeno na plátně pro tvrdé materiály DP-NAP s diamantovými pastami URDIAMANT D6 a D3 s přidavkem roztoku DP – LUBRICANT GREEN. Vzorky byly opláchnuty vodou, lihobenzínem a osušeny.

Pro pozorování mikrostruktury bylo provedeno leptání vzorků pomocí Krollova roztoku o složení: $\text{HF} : \text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} (8 : 15 : 77)$. Doba leptání se pohybovala v rozmezí ~ 3 – 120 sekund v závislosti na složení a tepelném zpracování slitiny.

Pozorování mikrostruktur vzorků probíhalo na inverzním metalografickém mikroskopu GX51 s digitálním fotoaparátem Olympus při zvětšení 50-1000 μm . Výsledky pozorování jsou uvedeny v kapitole 4.1.

3.5 Studium pomocí elektronové mikroskopie

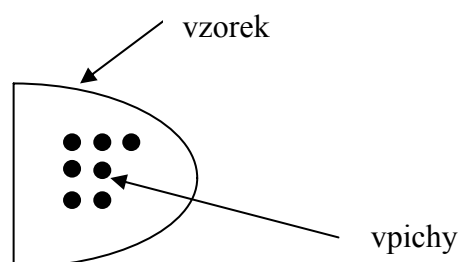
Stanovení přesného složení, pozorování mikrostrukturních charakteristik a fázová analýza slitin Ti-22at.% Nb a Ti-25at.% Nb byly provedeny na skenovacím elektronovém mikroskopu JEOL JSM - 6490LV se sondou EDS INCA X – ACT. Jelikož byly vzorky zalisovány do nevodivého dentakrylu, bylo potřeba zajistit vodivost nanesením souvislé vrstvy stříbrné pasty (koloidní roztok stříbra a acetonu) na povrch vzorku. Výsledky fázové analýzy jsou uvedeny v kap. 4.2 a výsledky mikroanalýzy v kap. 4.3.

Pozorování pomocí SEM je možné provádět buď ve zpětně odražených elektronech (BSE) nebo v sekundárních elektronech (SE). K zobrazení povrchu preparátu se využívají sekundární elektrony, ty na rozdíl od odražených elektronů mají nízkou energii a rychlost. Produkce odražených elektronů závisí na středním atomovém čísle vzorku [37]. Z toho plyne, že světlé oblasti jsou na snímcích tvořeny těžšími prvky a oblasti tvořené lehkými prvky se jeví jako tmavá místa. Ze snímku v odražených elektronech je tedy možné už na první pohled odlišit oblasti s různým obsahem prvků a tedy různým fázovým složením i bez předcházejícího leptání.

Elektronová disperzní spektrometrie (EDS) patří mezi mikroanalytické metody, které doplňují SEM o prvkovou analýzu materiálu. Při EDS se měří rentgenová spektra atomů, jež jsou vybudena dopadem elektronového paprsku SEM na povrch vzorku. Podle zaměření elektronového svazku je možné provádět chemickou analýzu v různých částech vzorku.

3.6 Měření mikrotvrdosti

Z měření mikrotvrdosti lze stanovit vliv složení i tepelného zpracování na charakter mikrostruktury. Hodnoty mikrotvrdosti podle Vickerse byly zjišťovány pro všechny typy tepelného zpracování, tedy: 25 vpichů u 1A, 25 vpichů u 1B, 27 vpichů u 2A, 26 vpichů u 2B a 7 vpichů u ostatních vzorků 1AP 200, 1AP 400, 1AP 600, 1AR 900, 2AP 200, 2AP 400, 2AP 600, 2AR 900. Měření bylo provedeno na přístroji Future-Tech FM-100 se zatížením 200 g, výdrží 15s a s krokem 1mm. Obr. 17 znázorňuje schéma vedení vtisků na vzorcích po precipitačním vytvrzení. Výsledky měření jsou uvedené v kap. 4.4.

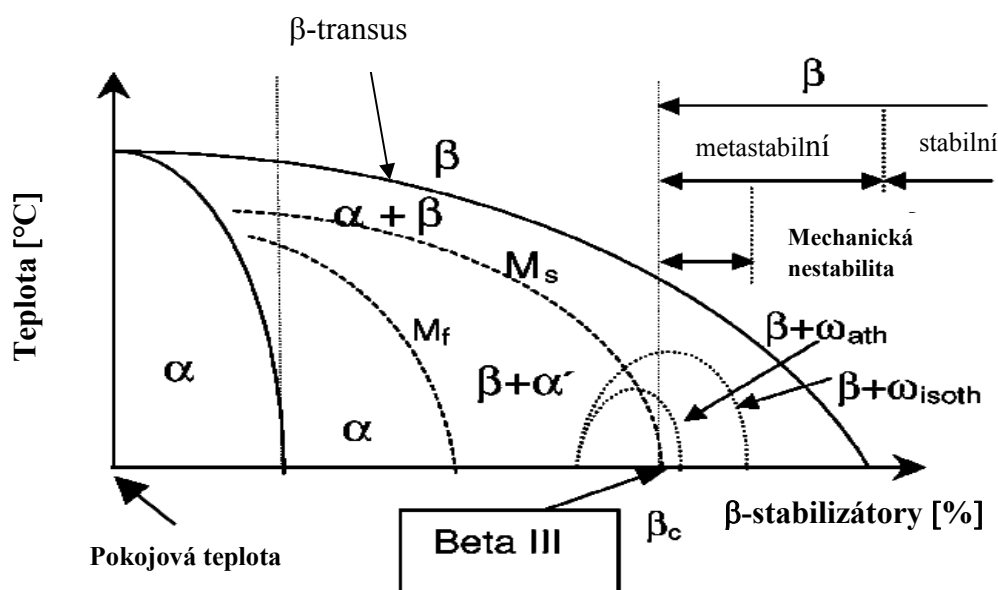


Obr. 17 Schematické znázornění vedení sedmi vtisků pro vzorky 1AP 200 – 1AR 900 a 2AP 200 – 2AR 900

4 Výsledky a diskuze

4.1 Výsledky metalografického studia

Na všech vzorcích bylo provedeno metalografické studium mikrostruktury. Vzhledem k fázovému rozboru mikrostruktury sledovaných slitin je na následujícím obrázku 18 uveden pseudobinární diagram pro Ti slitiny s β -stabilizátory a výskytem produktů rozpadu β -fáze v závislosti na složení slitiny a na jejím tepelném zpracování.



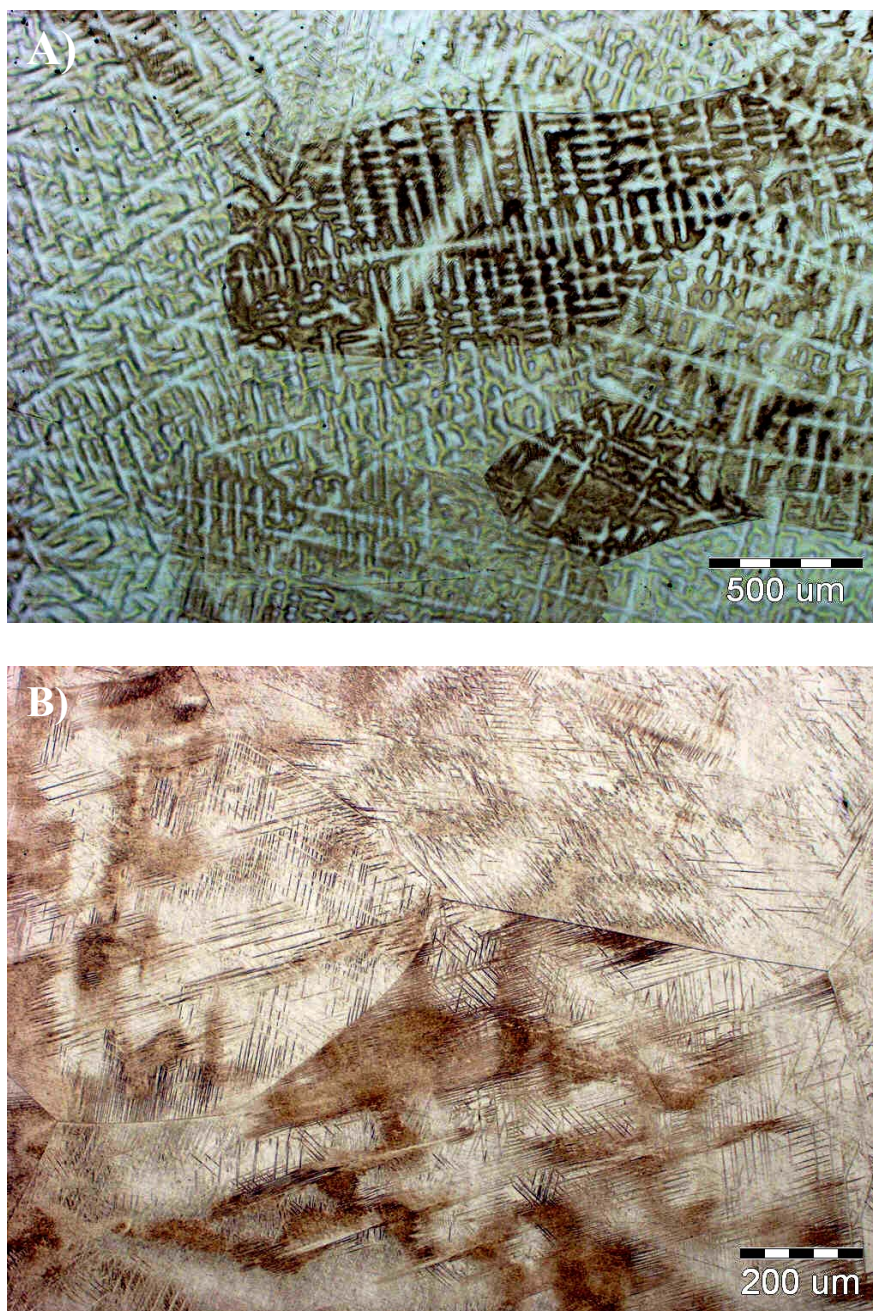
Obr. 18 Pseudobinární diagram pro Ti slitiny s β -stabilizátory a výskytem produktů rozpadu β -fáze [38].

M_s – martenzit start, M_f – martenzit finiš, α' – martenzit, ω_{ath} – ω -fáze atermická, ω_{isoth} – ω -fáze izotermická, Beta III – komerční slitina pro ortodontické aplikace (tažené dráty), β_c – mezní obsah Nb pro fázi β

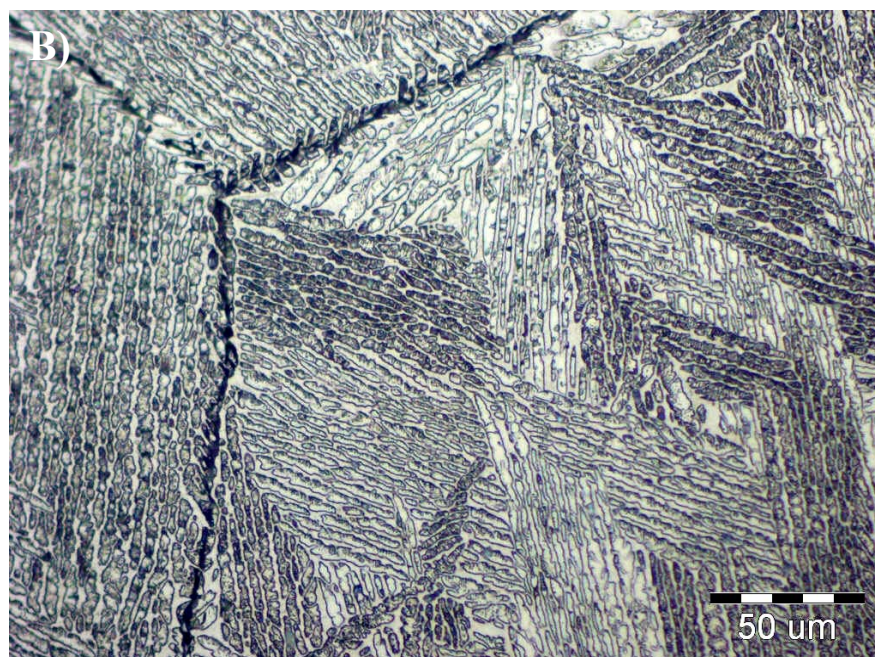
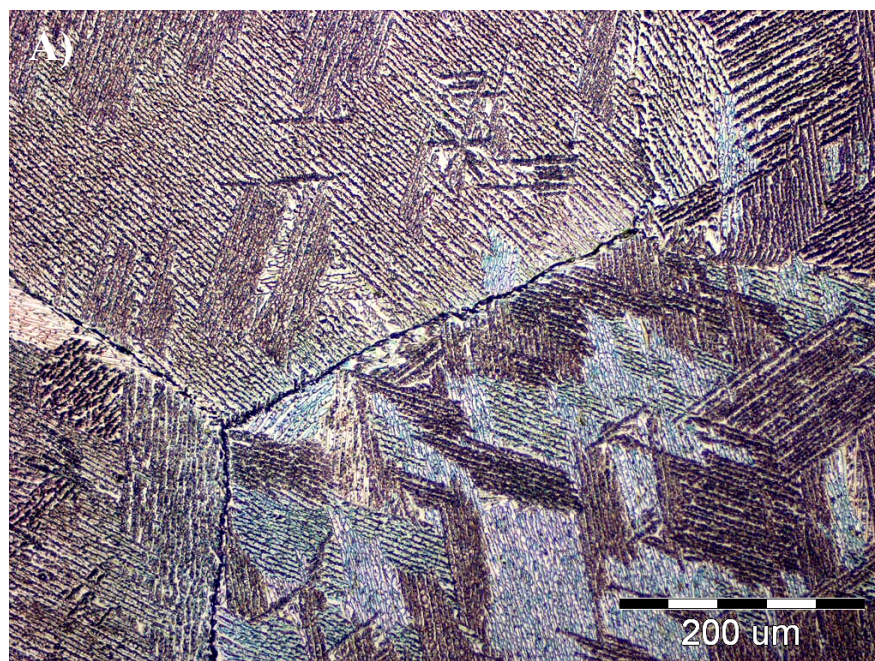
Fotodokumentace jednotlivých vzorků je uvedena v pořadí:

- 1) vzorky slitiny Ti22at.% Nb (obr. 19 – 24)
- 2) vzorky slitiny Ti25at.% Nb (obr. 25 – 30).

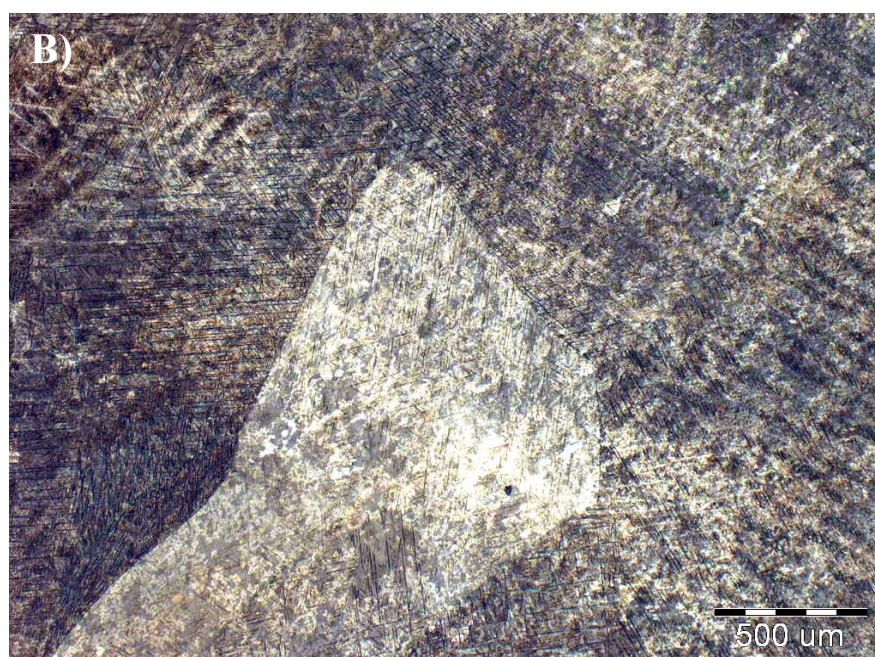
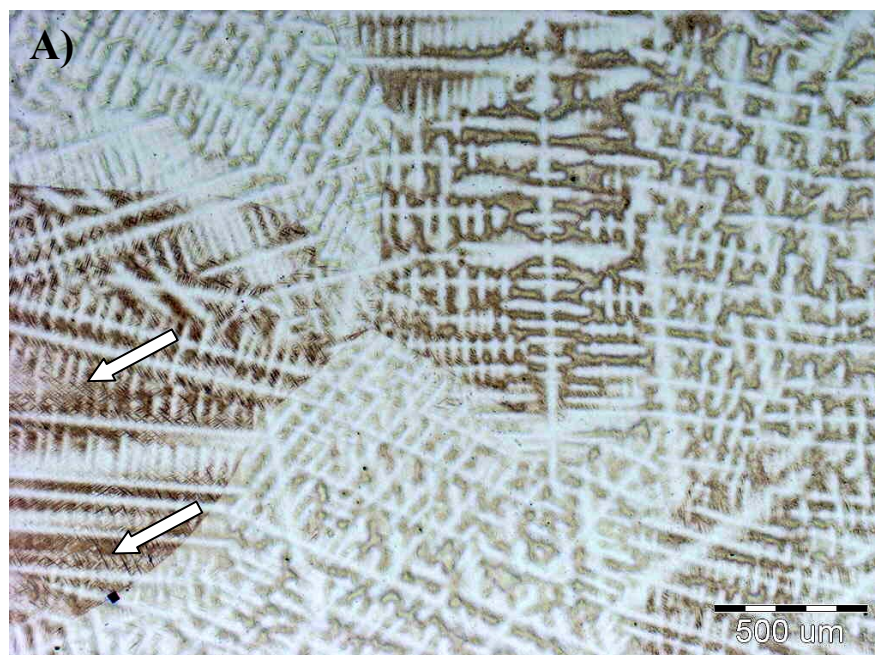
Slitina Ti22at.% Nb



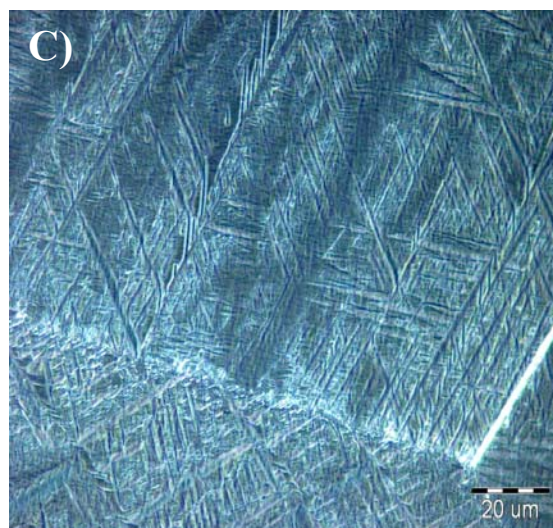
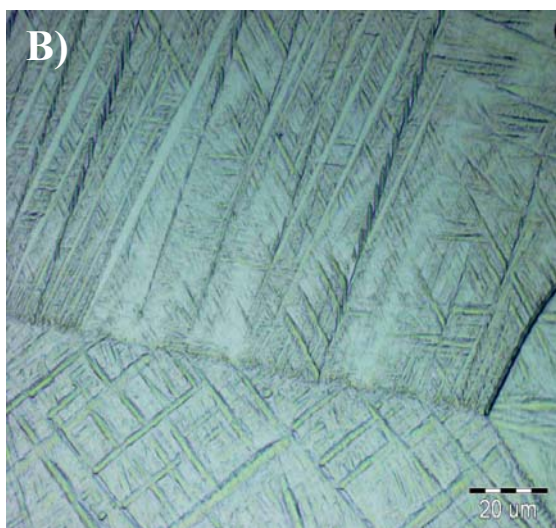
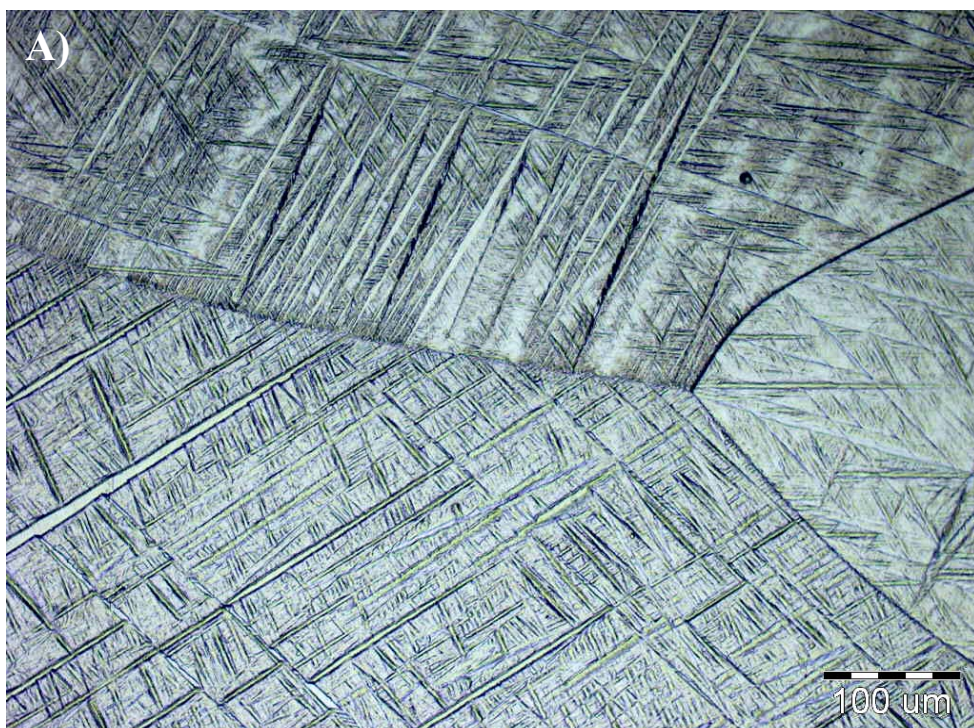
Obr. 19 Vzorek 1A po plazmovém tavení bez dalšího tepelného zpracování. **A)** Mikrostruktura tvořená velkými hranicemi zrn s dendrity a velmi jemnými jehlicemi martenzitu, zvětšeno 50x, **B)** detail jemných martenzitických jehlic, zvětšeno 100x.



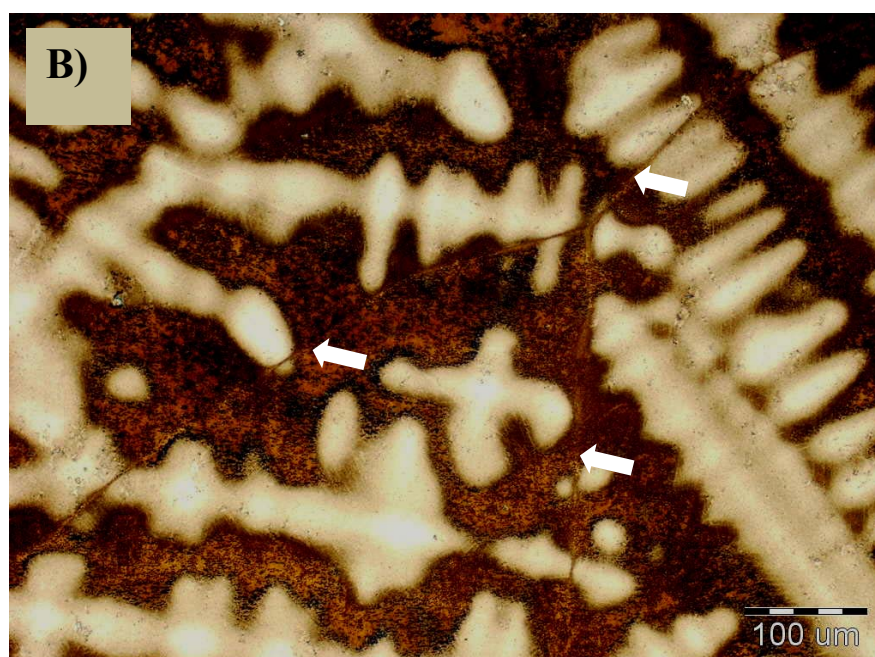
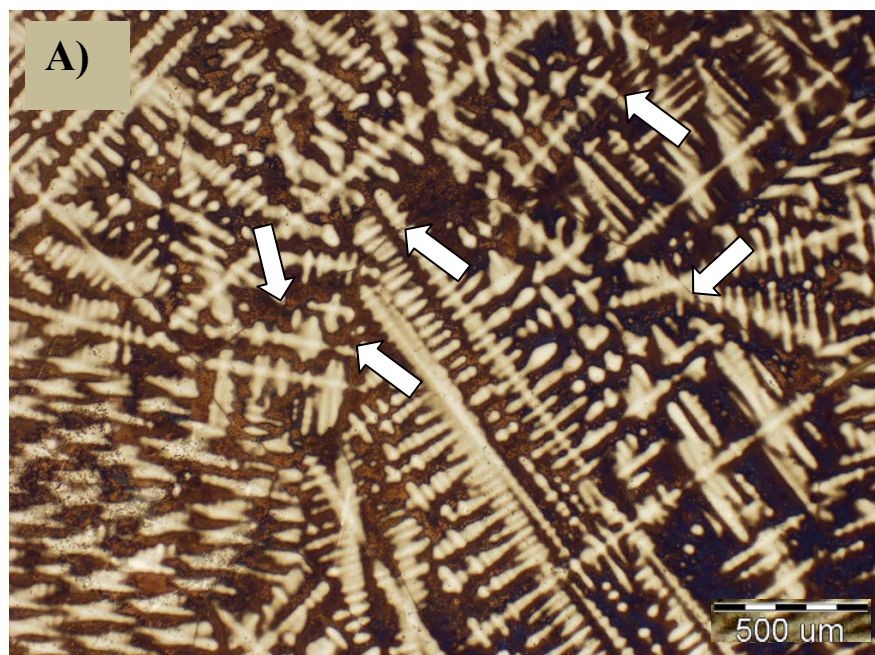
Obr. 20 Vzorek 1B po plazmovém tavení a homogenizačním žíhání při 100°C/12 hod. **A)** Mikrostruktura tvořená lamelami $\alpha + \beta$, zvětšeno 100x, **B)** Detail mikrostruktury A), zvětšeno 500x.



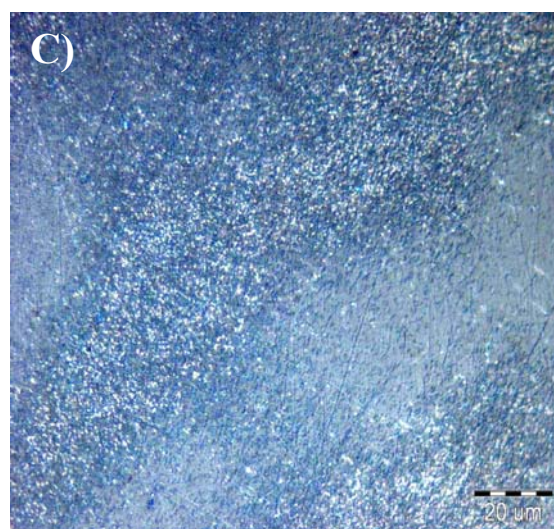
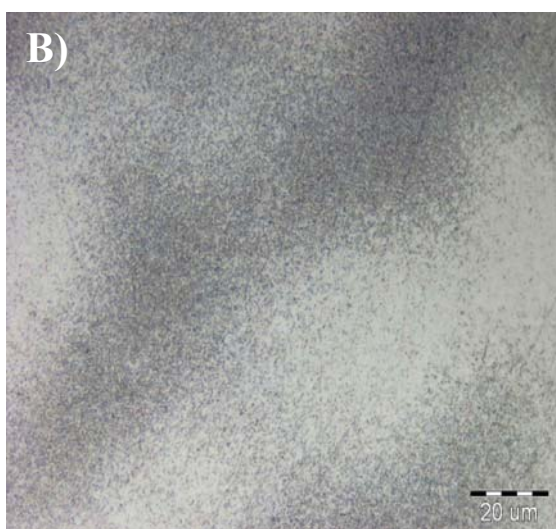
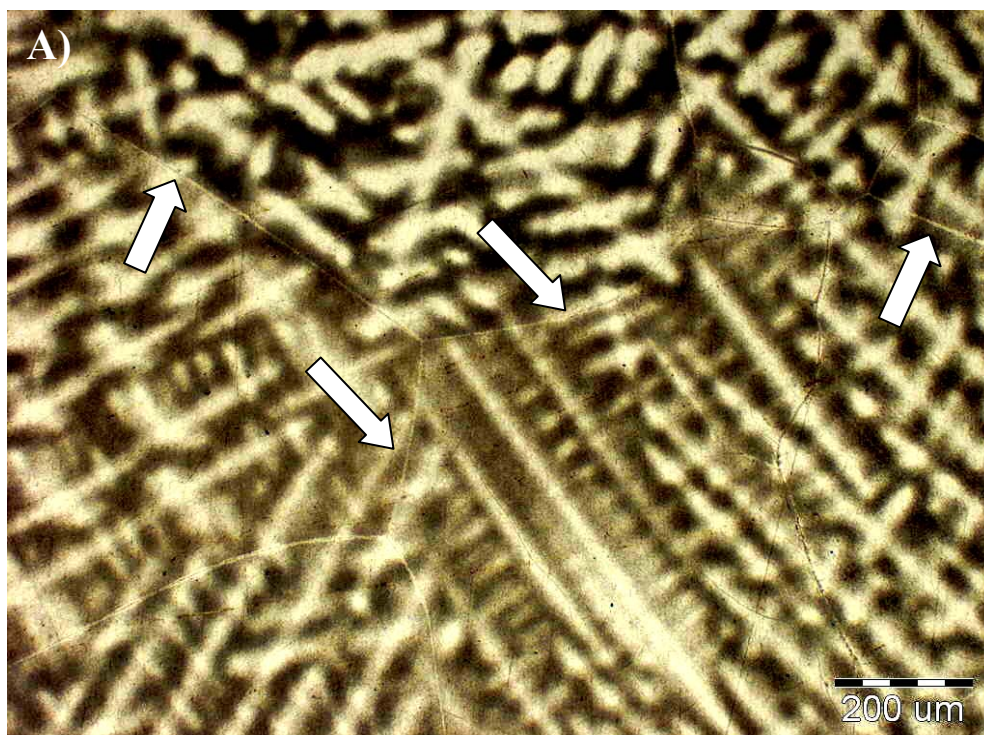
Obr. 21 Vzorek 1AR 900 po plazmovém tavení a rozpouštěcím žíhání 900°C /1 hod. A) Mikrostruktura tvořená velkými hranicemi zrn s dendrity, bílé šipky označují výskyt jemných jehlic martenzitu, zvětšeno 50x, B) Zvýrazněné hranice zrn a jemných jehlic martenzitu, zvětšeno 50x.



Obr. 22 Vzorek 1AP 200 po plazmovém tavení, HŽ a precipitačním stárnutí při 200°C
A) Mikrostruktura tvořená α'' martenzitem a β -fází, zvětšeno 200x, **B)** Detail mikrostruktury A) při zvětšení 1000x, **C)** Detail mikrostruktury B) při zvětšení 1000x s použitím polarizovaného světla.

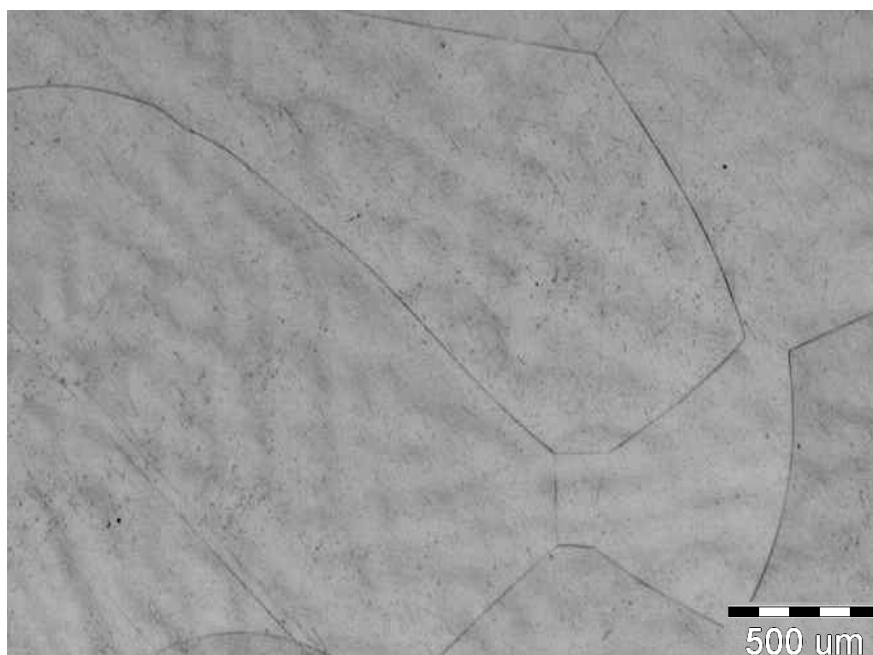


Obr. 23 Vzorek 1AP 400 po plazmovém tavení, HŽ a precipitačním stárnutí při 400°C
A) Mikrostruktura tvořená dendrity, velké hranice zrn zdůrazňují bílé špičky, zvětšeno 50x **B)** detail mikrostruktury A), zvětšeno 200x.



Obr. 24 Vzorek 1AP 600 po plazmovém tavení, HŽ a precipitačním stárnutí při 600°C
A) Mikrostruktura tvořená velkými hranicemi zrn s dendrity, zvětšeno 100x.
B) Detail mikrostruktury A), zvětšeno 1000x, bez polarizovaného světla **C)**
 Detail mezidendritického prostoru s výskytem α - fáze (bílé útvary), zvětšeno
 1000x, polarizované světlo

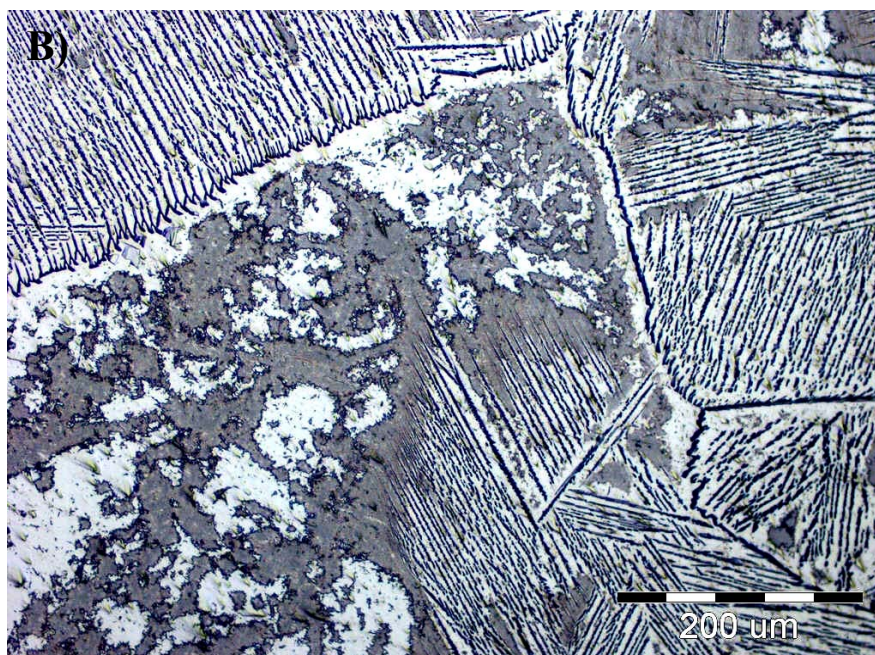
Ti25at% Nb



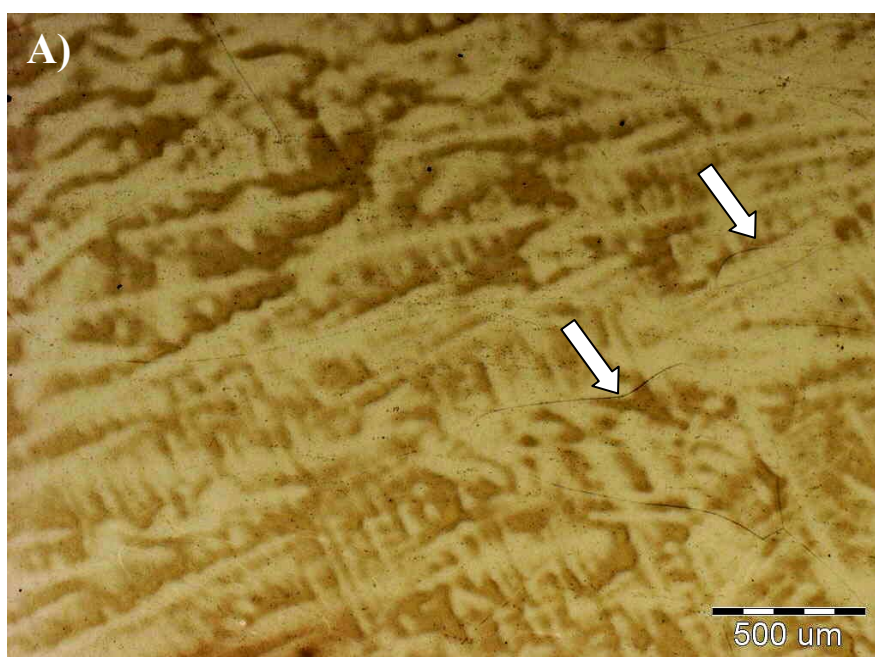
Obr. 25 Vzorek 2A po plazmovém tavení bez dalšího tepelného zpracování. Mikrostruktura tvořená velkými hranicemi zrn, zvětšeno 50x



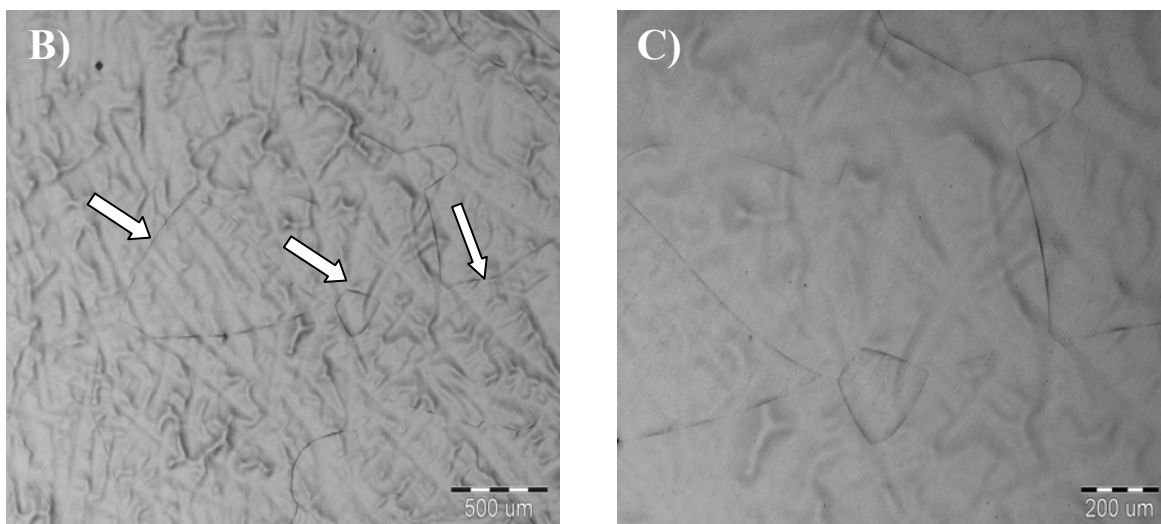
Obr. 26 Vzorek 2B po plazmovém tavení a homogenizačním žhání při 1100°C/12 hod. A) Mikrostruktura tvořená velkými hranicemi zrn s lamelami $\alpha + \beta$, zvětšeno 50x,



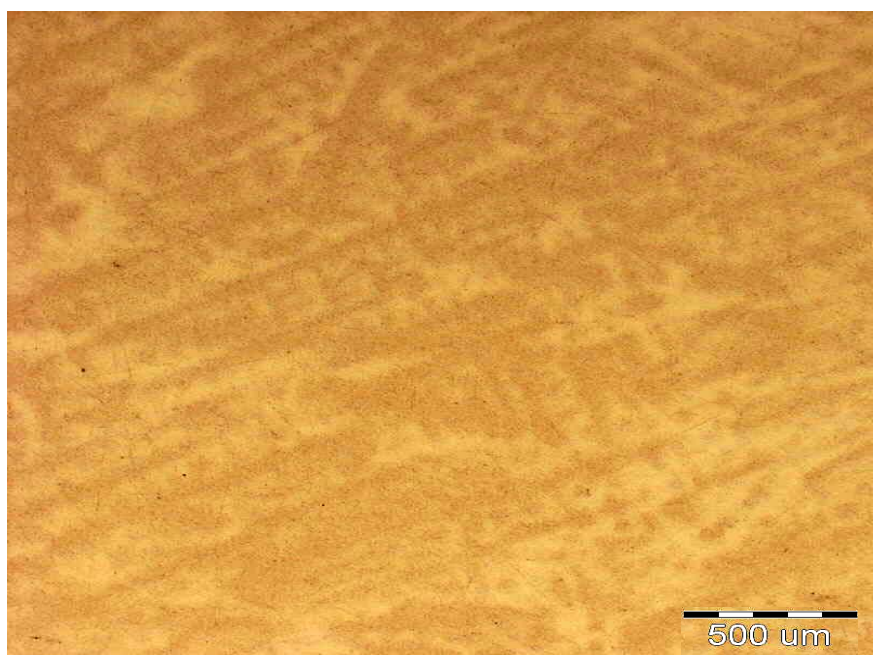
Obr. 26 Vzorek 2B po plazmovém tavení a homogenizačním žíhání při 1100°C/12 hod.
B) Detail mikrostruktury A), zvětšeno 100x



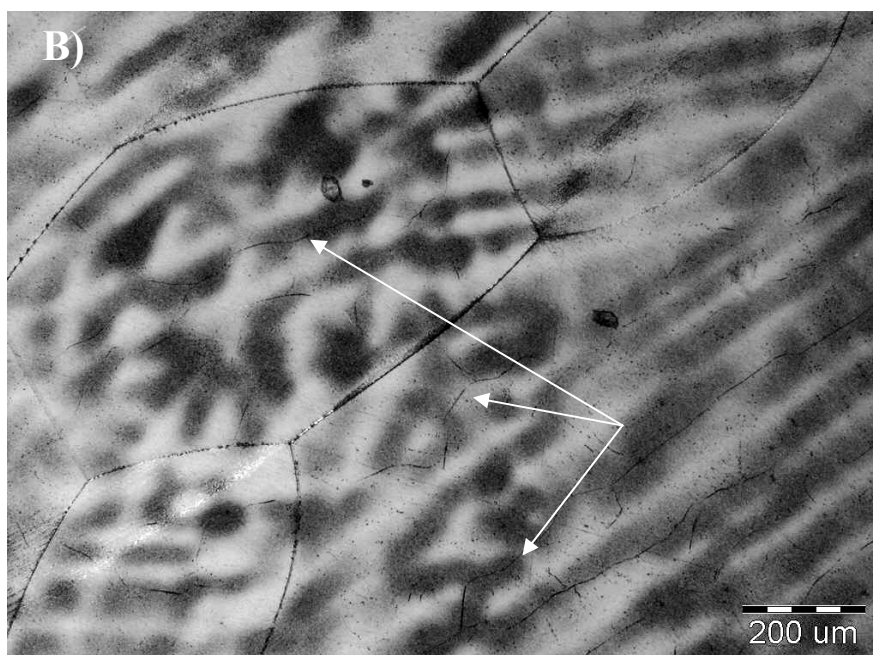
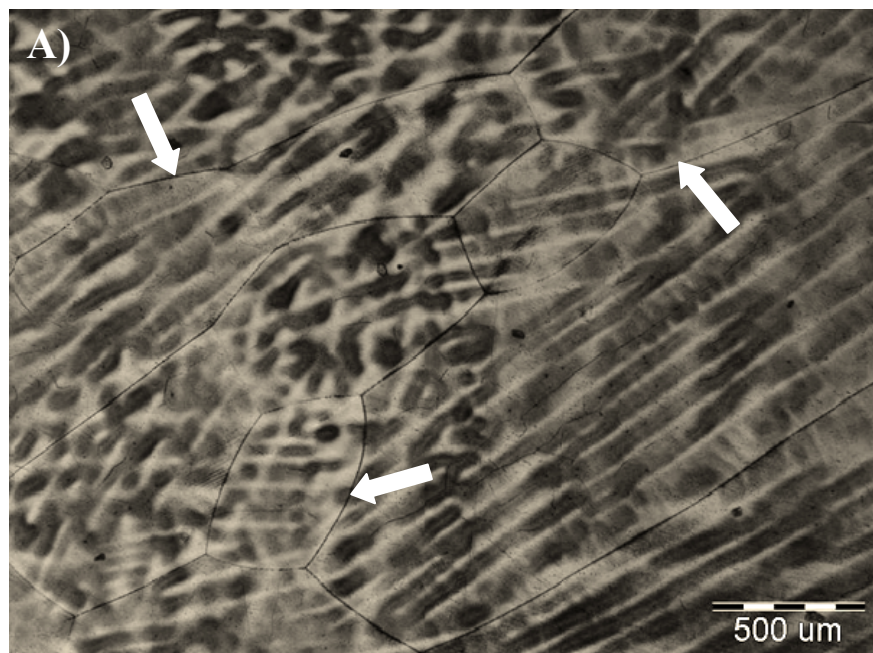
Obr. 27 Vzorek 2AR 900 po plazmovém tavení a rozpouštěcím žíhání 900°C /1 hod.
A) V mikrostruktuře pozorovány hranice zrn s dendrity, zvětšeno 50x



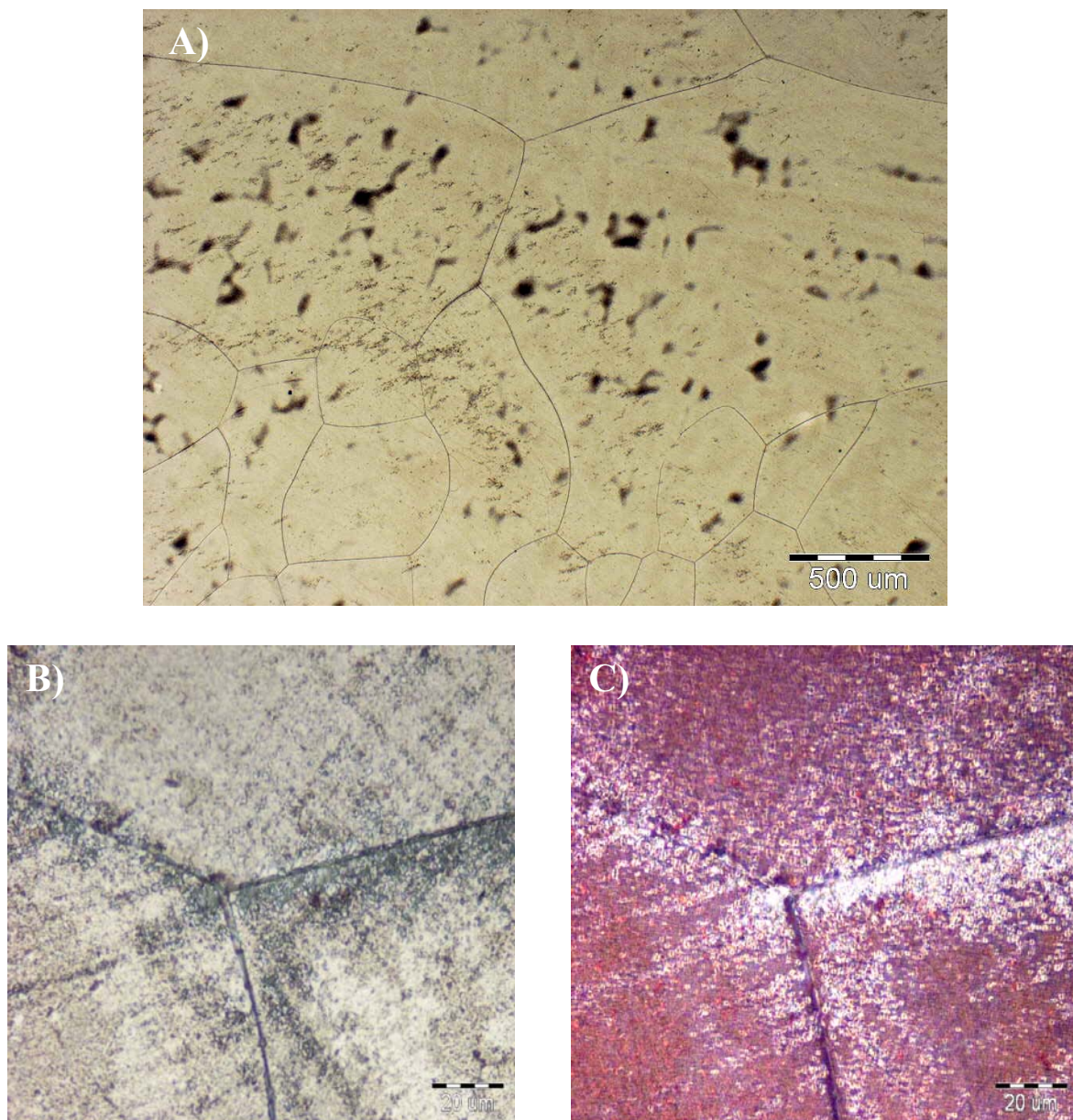
Obr. 27 Vzorek 2AR 900 po plazmovém tavení a rozpouštěcím žíhání 900°C /1 hod.
B) Zvýrazněné hranice zrn, zvětšeno 50x, s polarizovaným světlem **C)** detail B) s polarizovaným světlem, zvětšeno 100x



Obr. 28 Vzorek 2AP 200 po plazmovém tavení, HŽ a precipitačním stárnutí při 200°C
 V mikrostruktuře pozorovány zbytky rozpuštěných dendritů, nejsou pozorovány hranice zrn, zvětšeno 50x.



Obr. 29 Vzorek 2AP 400 po plazmovém tavení, HŽ a precipitačním stárnutí při 400°C
A) V mikrostruktuře jsou patrné velké hranice zrn (bílé šipky) se zbytky dendritů a subzrny, zvětšeno 50x s polarizovaným světlem, **B)** Detail A), na výskyt subzr upozorňují bílé šipky, zvětšeno 100x s polarizovaným světlem.



Obr. 30 Vzorek 2AP 600 po plazmovém tavení, HŽ a precipitačním stárnutí při 600°C. **A)** Mikrostruktura tvořená velkými hranicemi zrn, zvětšeno 50x. **B)** Detail hranice zrn, zvětšeno 1000x, **C)** Detail hranice zrn a podél nich výskyt α -fáze (bílé útvary), zvětšeno 1000x, polarizované světlo.

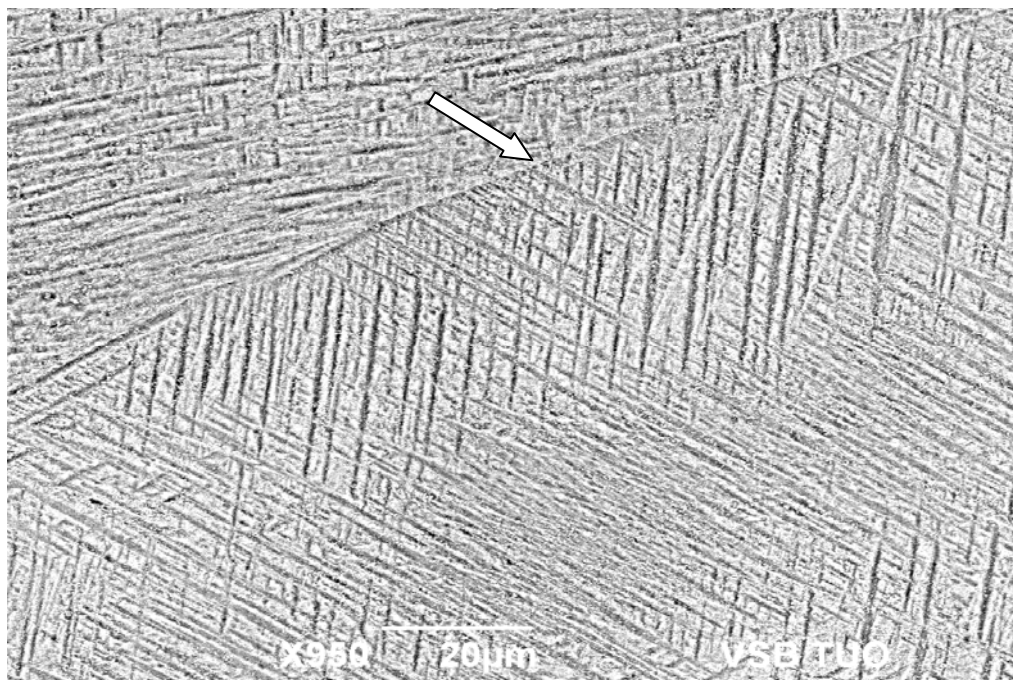
4.2 Výsledky fázové analýzy

Na všech vzorcích byla provedena fázová analýza mikrostruktury. Fotodokumentace jednotlivých vzorků je uvedena v pořadí:

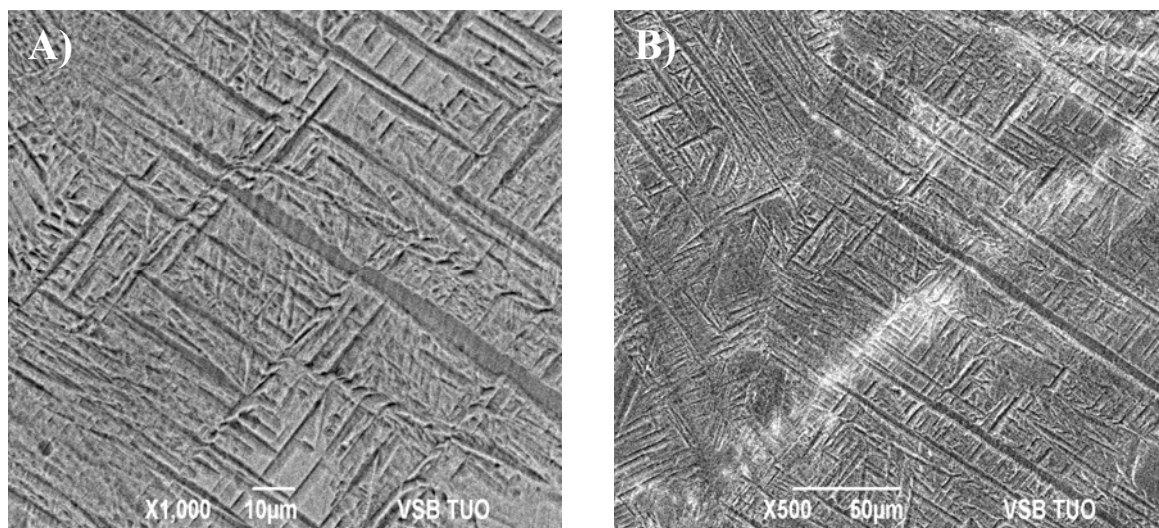
- 1) vzorky slitiny Ti22at.% Nb (obr. 31 – 34)
- 2) vzorky slitiny Ti25at.% Nb (obr. 36 – 39).

Pro srovnání výsledků pozorování α -fází byl přiložen obr. 35 od autorů [39].

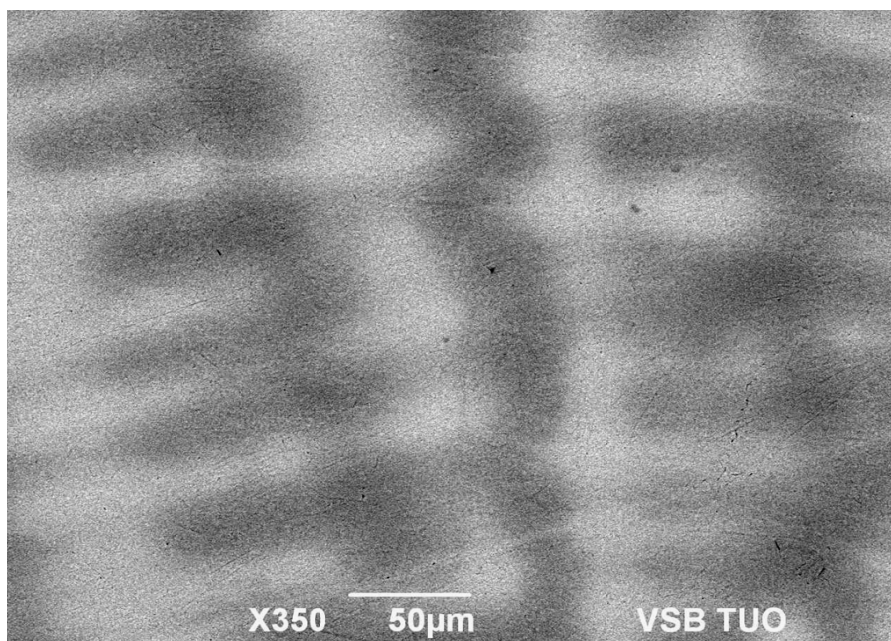
Slitina Ti22at.% Nb



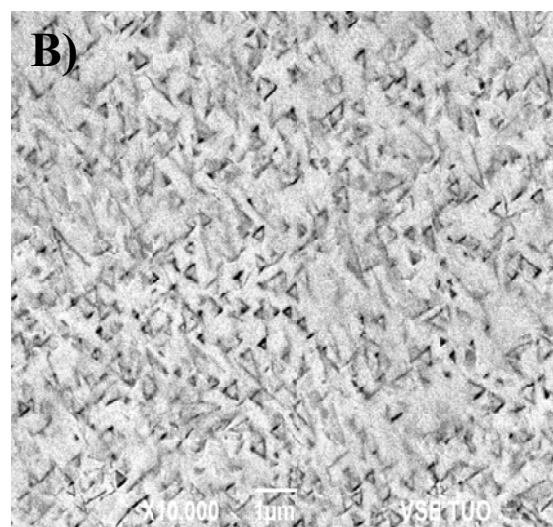
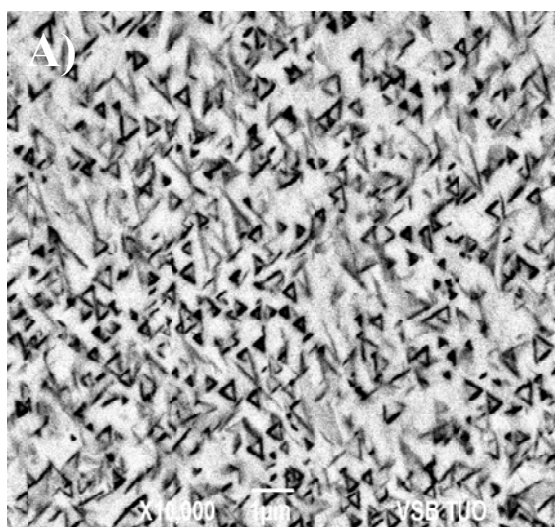
Obr. 31 SEM snímek vzorku **1AR 900**. Mikrostruktura tvořená martenzitem, bílá šipka označuje hranici zrna, zvětšeno 1000x, zpětně odražené elektrony (BSE).



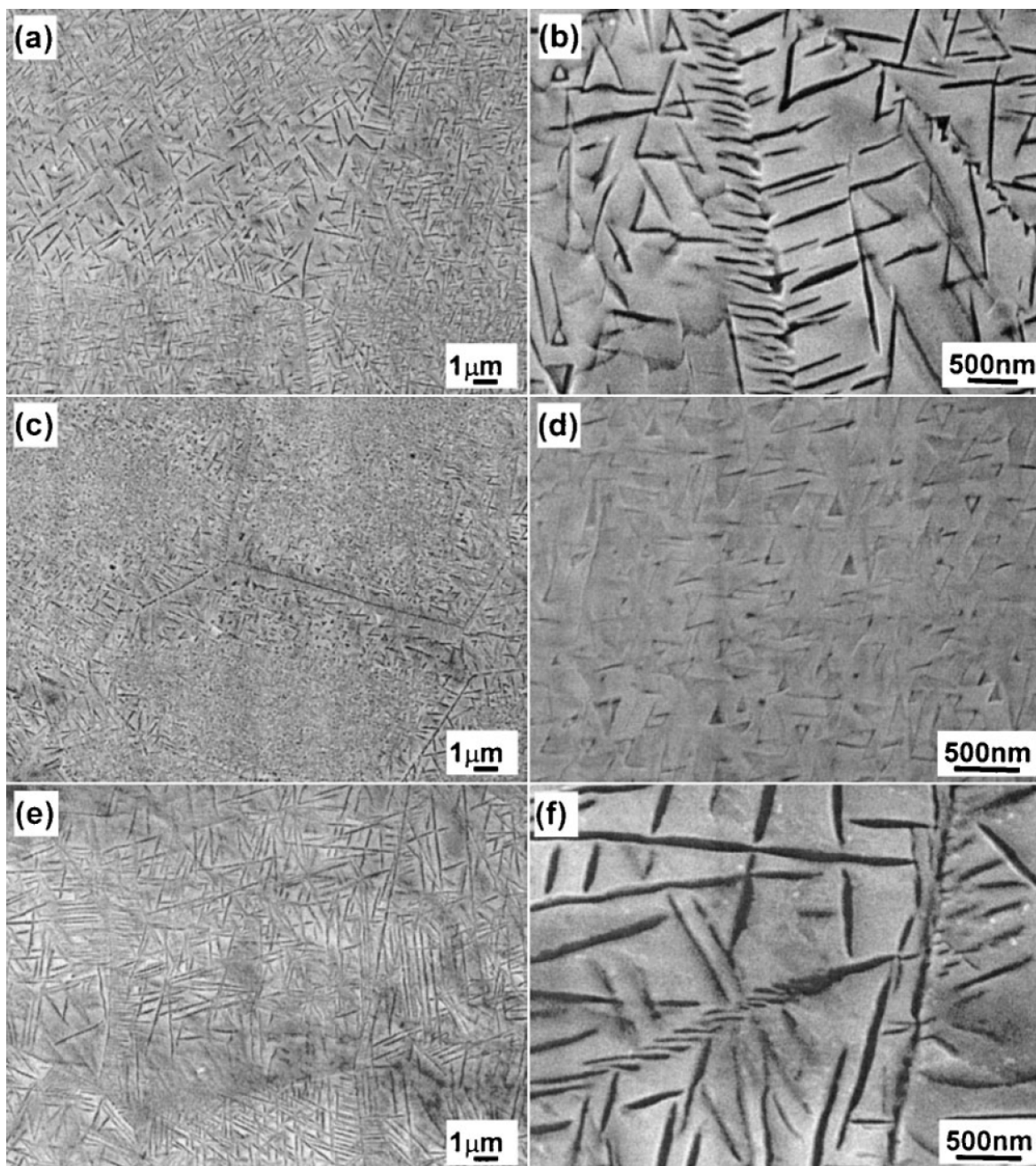
Obr. 32 SEM snímek vzorku **1AP 200**. Mikrostruktura tvořená martenzitem: **A)** BSE, zvětšeno 2000x, **B)** SE, zvětšeno 500x.



Obr. 33 SEM v BSE: Vzorek **1AP 400**. V mikrostruktuře pozorováno denritické odmišení, zvětšeno 500x.

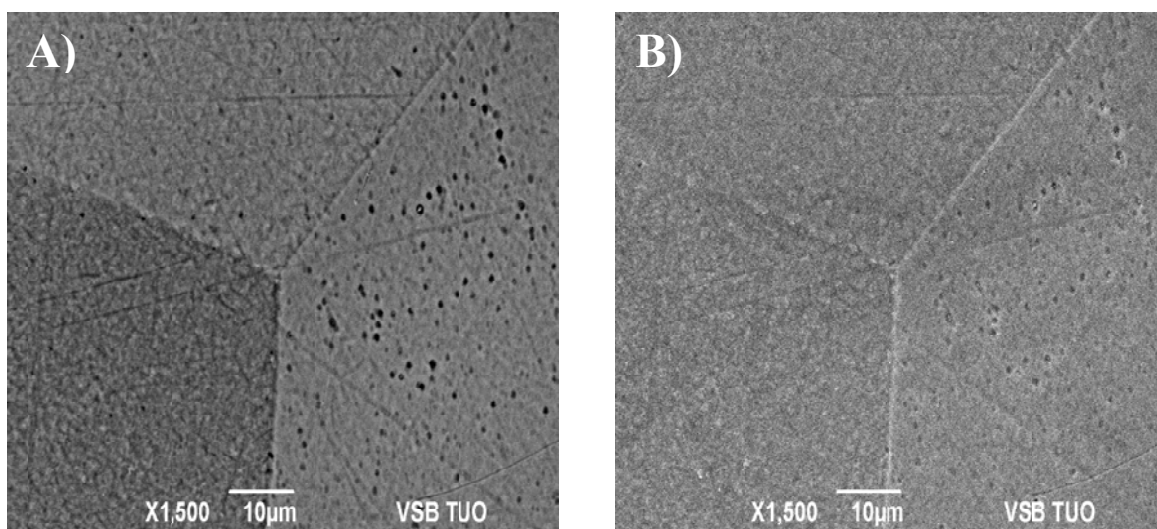


Obr. 34 SEM snímek vzorku **1AP 600**. Mikrostruktura tvořená α -fází, zvětšeno 20000x, **A)** BSE **B)** SE.

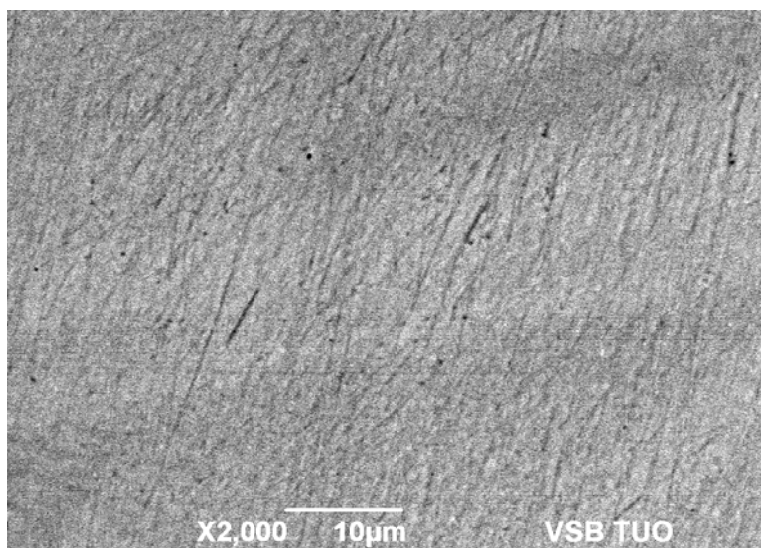


Obr. 35 Snímky SEM slitiny Ti–29Nb–13Ta–4,6Zr po rozpouštěcím žíhání 1 h při 790°C a kalení různou rychlostí na pokojovou teplotu, stárnuté při 500°C po dobu dvou dní. Snímky s menším zvětšením v levé části znázorňují celkový pohled napříč β -hranicemi zrn, zatímco velké zvětšení vpravo zobrazuje detaily α -precipitátů [39].
(a), (b) – kalení do vody, **(c), (d)** – ochlazení na vzduchu, **(e), (f)** – ochlazení v peci

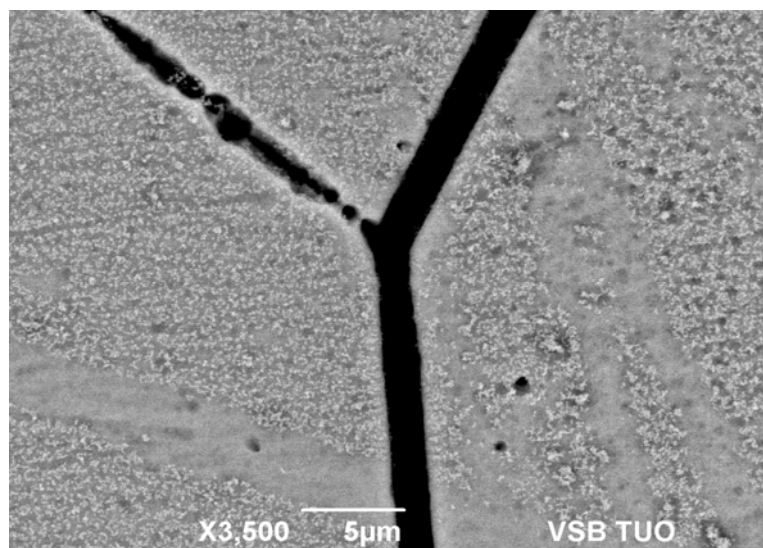
Slitina Ti25at.% Nb



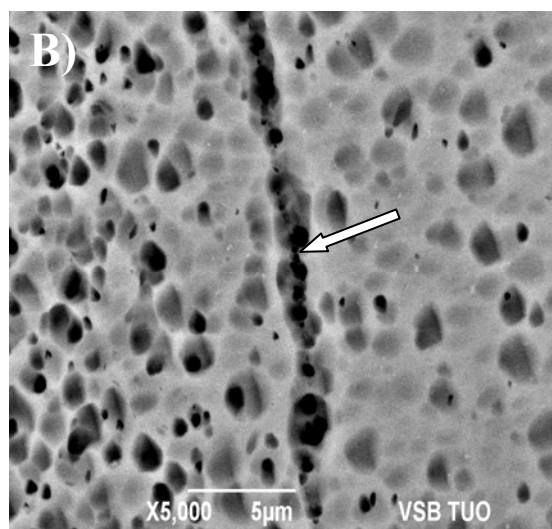
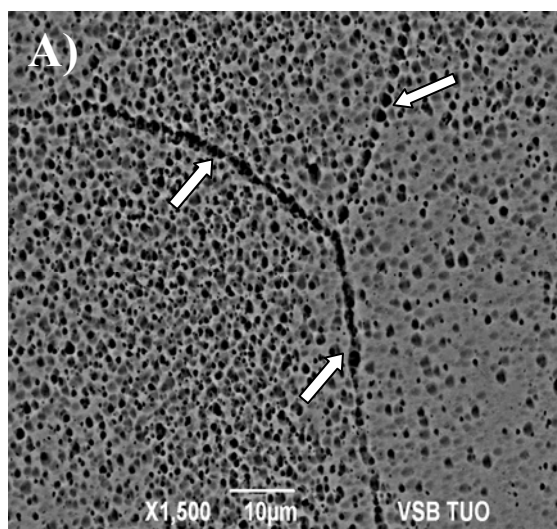
Obr. 36 SEM snímek vzorku **2AR 900** v mikrostruktuře patrný hranice zrn, ale martenzit nebyl pozorován, zvětšeno 2000x, **A)** BSE, **B)** SE.



Obr. 37 SEM snímek vzorku **2AP 200**. Mikrostruktura tvořená pouze β -fází, zvětšeno 2000x, BSE.



Obr. 38 SEM snímek vzorku **2AP 400**. V mikrostruktuře patrný hranice zrn a podél nich pozorovány částice α - fáze, zvětšeno 5000x, BSE.



Obr. 39 SEM snímek vzorku **2AP 600**. V mikrostruktuře jsou patrný hranice zrn a odleptané α -fáze, **A)** bílé šipky znázorňují hranice zrna, zvětšeno 2000x, BSE, **B)** bílá šipka poukazuje na hranici zrna, zvětšeno 5000x, SE.

4.3 Výsledky mikroanalýzy

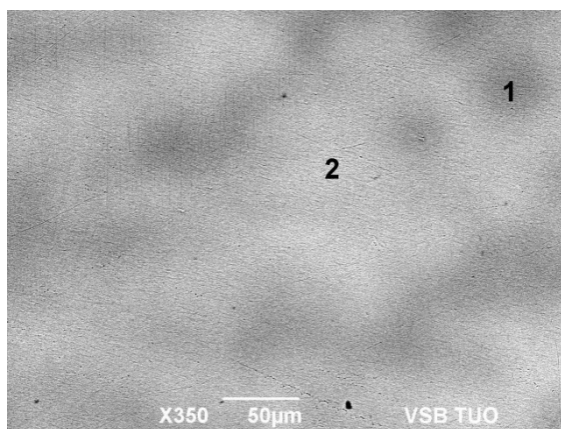
Za účelem zjištění chemického složení byla po precipitačním zpracování na vzorcích 1AP 200 – 1AP 600 a 2AP 200 – 2AP 600 provedena kvantitativní EDS mikroanalýza, a to jak bodovou (obr. 40), tak plošnou analýzou. Pro větší přehlednost jsou výsledky analyzovaných vzorků zpracovány pro každou slitinu zvlášť do několika tabulek. V tab. 7

– 9 jsou výsledky mikroanalýz slitiny Ti22at.% Nb a v tab. 10 – 13 jsou výsledky mikroanalýz slitiny Ti25at.% Nb. Pro názorný příklad jsou na obr. 41 a 42 uvedeny grafické výstupy analyzovaných spekter pro vzorek Ti25at.%Nb (2AP 600). Ve vzorcích byly místy nalezeny oxidické částice, u kterých nebylo určeno z jakého kroku tepelného zpracování pocházejí (tyčinka v tab. 12 a 13) a které nemohly být přesněji fázově analyzovány z důvodu jejich velmi malých rozměrů.

Slitina Ti22at.% Nb

Tab. 7 Výsledky mikroanalýzy EDS, pro vzorek 1AP 200

1AP 200	Ti [hm.%]	Nb [hm.%]	Ti [at.%]	Nb [at.%]
Oblast 1	69,62	30,38	81,63	18,37
Oblast 1	68,56	31,44	80,88	19,12
průměr	69,09	30,91	81,26	18,74
Oblast 2	61,91	38,09	75,92	24,08
Oblast 2	62,28	37,72	76,20	23,80
Průměr	62,09	37,91	76,06	23,94
Průměrné složení slitiny	65,59	34,41	78,66	21,34



Obr. 40 Chemické složení vzorku 1AP 200 (BSE) označených oblastí (1-2) uvedených v tab.7

Tab. 8 Výsledky mikroanalýzy EDS, pro vzorek 1AP 400

1AP 400	Ti [hm.%]	Nb [hm.%]	Ti [at.%]	Nb [at.%]
Oblast 1	67,91	32,09	80,41	19,59
Oblast 1	68,00	32,00	80,47	19,53
průměr	67,96	32,04	80,44	19,56
Oblast 2	63,05	36,95	76,79	23,21
Oblast 2	62,97	37,03	76,74	23,26
průměr	63,01	36,99	76,76	23,24
Průměrné složení slitiny	65,48	34,52	78,60	21,40

Tab. 9 Výsledky mikroanalýzy EDS, pro vzorek 1AP 600

1AP 600	Ti [hm.%]	Nb [hm.%]	Ti [at.%]	Nb [at.%]
Oblast 1	64,37	35,63	77,80	22,20
Oblast 1	65,30	34,70	78,50	21,50
průměr	64,84	35,16	78,15	21,85
Oblast 2	63,45	36,55	77,10	22,90
průměr	63,45	36,55	77,10	22,90
Průměrné složení slitiny	64,15	35,85	77,63	22,37

Slitina Ti25at.% Nb

Tab. 10 Výsledky mikroanalýzy EDS, pro vzorek 2AP 200

2AP 200	Ti [hm.%]	Nb [hm.%]	Ti [at.%]	Nb [at.%]
Oblast 1	61,93	38,07	75,94	24,06
Oblast 1	62,97	37,03	76,74	23,27
průměr	62,45	37,55	76,34	23,66
Oblast 2	56,14	43,86	71,29	28,71
Oblast 2	55,54	44,46	70,79	29,21
průměr	55,84	44,16	71,04	28,96
Průměrné složení slitiny	59,14	40,86	73,69	26,31

Tab. 11 Výsledky mikroanalýzy EDS, pro vzorek 2AP 400

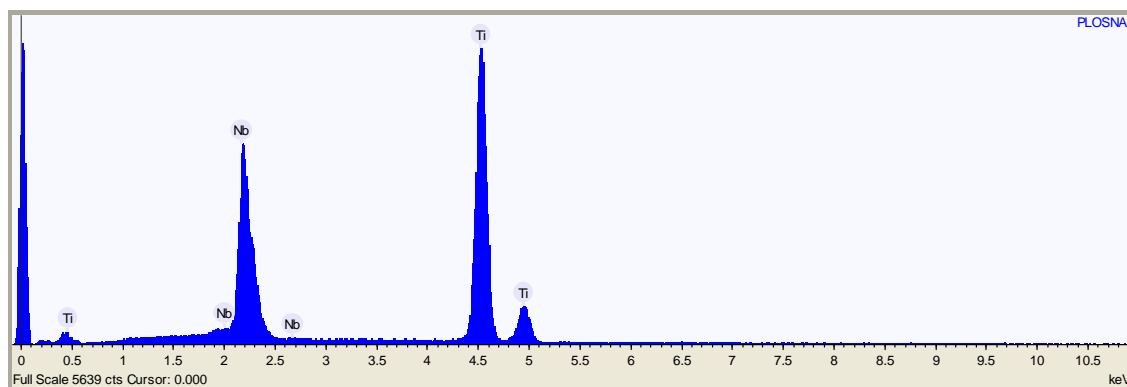
2AP 400	Ti [hm.%]	Nb [hm.%]	Ti [at.%]	Nb [at.%]
Oblast 1	61,13	38,87	75,31	24,69
Oblast 1	61,45	38,55	75,56	24,44
průměr	61,29	38,71	75,44	24,57
Oblast 2	55,96	44,04	71,14	28,87
Oblast 2	54,58	45,42	69,98	30,02
průměr	55,27	44,73	70,56	29,44
Průměrné složení slitiny	58,28	41,72	73,00	27,00

Tab. 12 Výsledky mikroanalýzy EDS, pro vzorek 2AP 600 v hmotnostních procentech

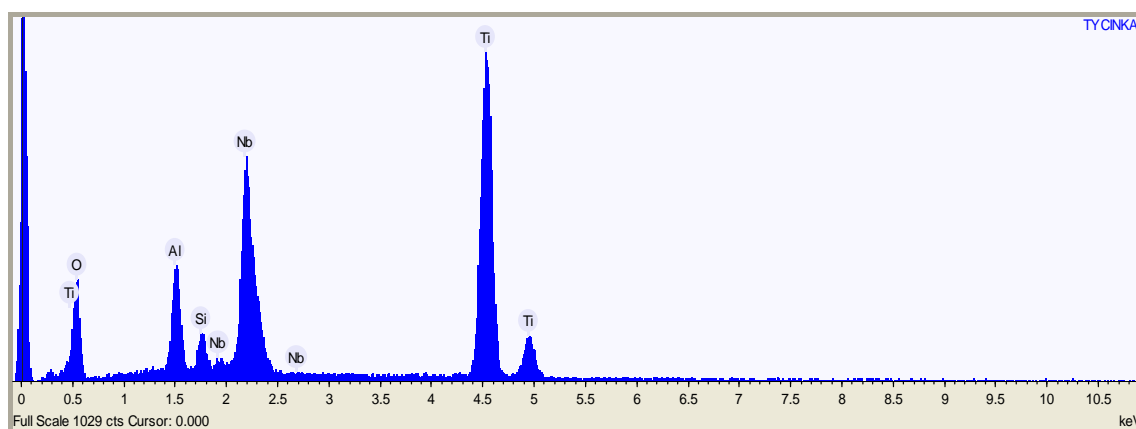
2AP 600	O [hm.%]	Al [hm.%]	Si [hm.%]	Ti [hm.%]	Nb [hm.%]
Tyčinka	40,34	4,46	1,63	31,15	22,43
průměr	40,34	4,46	1,63	31,15	22,43
Oblast 1				59,27	40,74
Oblast 1				59,33	40,67
průměr				59,30	40,70

Tab. 13 Výsledky mikroanalýzy EDS, pro vzorek **2AP 600** v atomárních procentech

2AP 600	O [at.%]	Al [at.%]	Si [at.%]	Ti [at.%]	Nb [at.%]
Tyčinka	69,34	4,54	1,59	17,88	6,64
průměr	69,34	4,54	1,59	17,88	6,64
Oblast 1				73,84	26,17
Oblast 1				73,89	26,11
průměr				73,86	26,14



Obr. 41 Grafický výstup chemického složení pro vzorek **2AP 600** – oblast 1



Obr. 42 Grafický výstup chemického složení pro vzorek **2AP 600** – tyčinka

Jedním ze základních předpokladů našeho studia mikrostruktury a mechanického chování na slitinách TiNb bylo připravit dvě slitiny o složení Ti22at.% Nb a Ti25at.% Nb. Jak vyplynulo z mikroanalýzy v tab.3 v [40] je zřejmé, že se tento cíl víceméně podařilo splnit, neboť po analýze vždy na jednom vzorku byl zjištěn obsah Nb v případě Ti22at.% Nb 21,57 at.% a v případě Ti25at.% Nb 27,13 at.%. Jelikož příprava slitiny probíhala v plazmové peci, dá se předpokládat, že slitiny v litém stavu nemusí mít zcela homogenní složení podél ingotu. Proto je tedy výsledky možné považovat za orientační a pro přesné složení slitiny by bylo nutné provést mikroanalýzu podél celého ingotu, což vzhledem

k ceně připraveného materiálu a k požadavkům na další použití při přípravě experimentálního materiálu (překování do drátů, přetavení pomocí elektronového tavení ve vakuu), není možné (obr. 40).

Analýzy ostatních vzorků se týkaly bodových analýz v různých oblastech vyloučených fází po tepelném zpracování na precipitační vytvrzení. Ze zprůměrovaných hodnot výsledků bodových analýz v tabulkách 7 až 9 (21,34 , 21,40 a 22,37 at.% Nb) a 10 až 13 (26,31, 27 a 26,14 at.% Nb) vyplývá, že složení vzorků odpovídá dobře původním navážkám, tedy 22 at.% Nb u první slitiny, respektive 25 at.% Nb u druhé slitiny.

Dále z výsledků mikroanalýzy pro jednotlivé fáze vyplývá, že hodnoty analyzovaného chemického složení dobře korespondují s binárním diagramem na obr. 2. Při porovnání binárního digramu (obr.2) s hodnotami z EDS analýzy a výskytem fází v mikrostrukturách na obr. 19 až 24 a obr.31 až 34 pro Ti22at.% Nb a obr. 25 až 30 a obr. 36 až 39 pro Ti25at.% Nb můžeme provést podrobnější fázový rozbor.

Z pozorování mikrostruktury (obr. 22 a 32) a EDS mikroanalýzy (tab.7) vzorku 1AP 200 vyplynulo, že se ve struktuře vyskytuje α' -martenzit, který je charakteristický ortorombickou distorzí a vyskytuje se jako termoelastický pro koncentrace Nb do 22-25 at.% nebo napětově indukovaný pro koncentrace 26-27 at.% Nb [10]. Koncentrace Nb ve fázích v mikrostruktuře vzorku 1AP 400 (tab. 8 a obr. 23 a 33) rovněž korespondují s fázovou strukturou dle [9]. Avšak podle obr. 18 je rovněž pravděpodobný výskyt ω -fáze, která může precipitovat, jak bylo uvedeno v [9], po kalení z β -fáze při koncentracích 13-18 at.% Nb nebo po stárnutí při 450°C pro obsahy 9-30 at.% Nb. V mikrostruktuře 1AP 600 (obr. 24 a 34) byla v souladu s EDS (tab.9) a binárním diagramem (obr. 2) stanovena precipitace fáze α z β matrice.

Vzorky ze slitiny Ti25at.% Nb už ve své mikrostruktuře nevykazují termoelastický martenzit, neboť jak je uvedeno výše, ten se vyskytuje pro koncentrace do 25 at.% Nb. Proto mikrostruktura vzorků 2AP 200 (obr. 28 a 37) a 2AP 400 (obr. 29, 38) s koncentracemi 26,31 at.% Nb (tab. 10), respektive 27 at.% Nb (tab. 11) je tvořená pouze metastabilní β -fází. Ve vzorku 2AP 600 (obr. 30 a 39) již došlo k precipitaci α -fáze, která byla nepřímo prokázána odleptáním. Na základě mikroanalýzy EDS (tab. 12 a 13) je toto pozorování v souladu s fázovým složením dle binárního diagramu na obr. 2 a pseudobinárního diagramu obr.18.

4.4 Výsledky měření mikrotvrdomosti

Z výsledků měření mikrotvrdomosti podle Vickerse, které jsou uvedeny v tab. 14, 15 a 16, byly sestaveny grafy na obr. 43, 44, 45 a 46. Ze srovnání hodnot mikrotvrdomostí na obr. 47 pro obě slitiny Ti-22at.% Nb a Ti-25 at.% Nb vyplývá, že nejvyšší tvrdost (537 HV) vykazuje slitina Ti-22at.% Nb (vzorek 1B) po plazmovém tavení a homogenizačním žíhání při 1100°C/12 hod., která je způsobena plně lamelární strukturou ($\alpha + \beta$) (obr. 20). S nejvyšší pravděpodobností se podařilo mikrostrukturu zakalit z teploty pod β -přechodem (β -transus na obr.18). Nejvyšší tvrdost (367 HV) byla naměřena po stejném tepelném rovněž i pro slitinu Ti-25at.% Nb (vzorek 2B), jež má rovněž lamelární strukturu ($\alpha + \beta$), ale s určitým obsahem zbytkové β -fáze (obr. 26). Po rozpouštěcím žíhání při 900°C dosahovala mikrotvrdomost vzorku 1AR hodnoty 222 HV, což oproti vzorku 1B po HŽ představuje výrazné snížení (obr. 47 a 48). Pokles mikrotvrdomosti je možné dát do souvislosti s rozdílnou mikrostrukturou, tedy martenzitickou versus lamelární, jak je patrné z obr. 21. Z poklesu mikrotvrdomosti v souvislosti s výskytem martenzitu se potvrzuje předpoklad, že martenzit nevyvolává zpevnění, jako je tomu u běžných ocelí.

Na rozdíl od vzorku 1AR 900, který vykazoval martenzitické jehlice v mikrostruktuře (obr. 31), nebyly tyto útvary ve vzorku 2AR 900 pozorovány jak pomocí světelné, tak elektronové skenovací mikroskopie (obr. 36). Pro potvrzení nepřítomnosti martenzitu bude nutné v další etapě výzkumu provést analýzu pomocí rtg. difrakce nebo pomocí transmisní elektronové mikroskopie. Je ale také možné, že vzorek s vyšším obsahem Nb měl po rozpouštěcím žíhání ve struktuře metastabilní β -fázi, tedy strukturu, ve které je možné vyvolat vlivem SIM martenzitu superelasticitu a která by byla vhodná pro případné superelastické biokompatibilní aplikace.

V mikrostrukturách vzorků obou složení jsou patrné zbytky původních, ne zcela rozpuštěných dendritů a zřetelně naleptaných hranic zrn, u nichž došlo při rozpouštěcím žíhání k jejich posuvu vlivem snahy vyrovnat zakřivení hranic zrn a dosáhnout lokálně rovnovážné volné energie při jejich růstu, nebo dokonce ke vzniku nových zrn či subzrn. Stejně jevy v mikrostruktuře byly pozorovány rovněž u vzorků 1AP 400, 1AP 600, 2AP 400 a 2AP 600. Tyto změny spolu s fázovými změnami jsou samozřejmě doprovázeny změnami hodnot mikrotvrdomosti. Po stárnutí na 600°C je u obou slitin zaznamenán nejvyšší pokles, což je v souladu s pozorovanou a analyzovanou mikrostrukturou spojeno s přeměnou na metastabilní β -matici a precipitací α -fáze ve formě drobných částic.

Z precipitačně stárnutých vzorků dosahuje nejvyšší tvrdosti vzorek 1AP 400 (obr. 23 a 47). Jak plyne z obr. 18, je možné toto zvýšení mikrotvrdosti dát do souvislosti se s výskytem ω -fáze. Precipitační žihání při 400°C umožní v metastabilní β -matrici vznik ω -fáze, která vzniká při kalení z vysoké teploty nebo po stárnutí při nízké nebo střední teplotě [8]. Její negativní vlastností je, že stojí za prudkým poklesem houževnatosti, ale na druhou stranu stojí za již zmiňovaným zvýšením tvrdosti. Množství této izotermické fáze bude záviset podle obrázku 18 na obsahu Nb a hodnoty mikrotvrdosti by tedy měly být vyšší pro nižší koncentrace Nb. V mikrostruktuře obou složení se ω -fází nepodařilo identifikovat pomocí běžných technik, neboť pro její velmi malé rozměry [41] bude nutná studie fází pomocí rtg. difrakce nebo pomocí TEM mikroskopie.

U vzorku 2AP 400 nedošlo podle obr. 18 s největší pravděpodobností k precipitaci ω -fáze, mírný nárůst mikrotvrdosti lze spojit s mikrostrukturou tvořenou metastabilní β -fází a velmi jemnými precipitáty α -fáze, která byla pozorována pomocí SEM (obr. 38). Obdobný účinek na mikrotvrdost byl prokázán pro slitinu Ti25at.% Nb připravenou elektronovým zonálním tavením v [42].

Mikrotvrdost u vzorku 1AP 200, jehož mikrostruktura je tvořená martenzitem (obr. 22 a 32) dosahovala hodnoty 227 HV (obr. 47 a 48). Avšak mikrostruktura vzorku 2AP 200 by měla být podle obr. 18 tvořena metastabilní β -fází, což by odpovídalo i pozorování na obr. 37, kde nebyly patrné žádné martenzitické jehlice. Mikrotvrdost tohoto vzorku vykazovala mírný nárůst, který by mohl být vysvětlen pouze precipitací jemných částic α -fáze, které však rovněž nebyly použitými technikami detekovány.

Nejnižší mikrotvrdost vykazují vzorky stárnuté při 600°C. Vzorek 1AP 600 má v mikrostruktuře precipitáty α -fáze v β -matrici (obr. 24), k poklesu mikrotvrdosti oproti 1AP 400 tedy došlo vlivem precipitace α -fáze, jak je patrné ze SEM obr. 34. Toto precipitační vytvrzení probíhalo pod teplotou přeměny fáze β (β -transus na obr. 18). U vzorku 2AP 600 bylo zaznamenáno mírné snížení mikrotvrdosti vzhledem k hodnotám u 2AP 400 a 2AP 200, ale hodnoty byly téměř shodné s 2AP 900 (graf na obr. 47). Vzhledem k pozorovaným mikrostrukturním jevům (obr. 39) není zatím možné tento efekt uspokojivě vysvětlit. Můžeme uvažovat jako v předcházejícím případě precipitaci α -fáze, jak byla uvedena na obr. 34 pro 1AP 600, kde došlo však k vyloučení většího množství velmi jemných α -částic s velikostí pod 0,5 μm . U vzorku 2AP 600 byly detekovány díry o

velikosti přibližně 1 μm po odleptaných částicích, které mohly být rovněž precipitáty α -fáze (obr. 39).

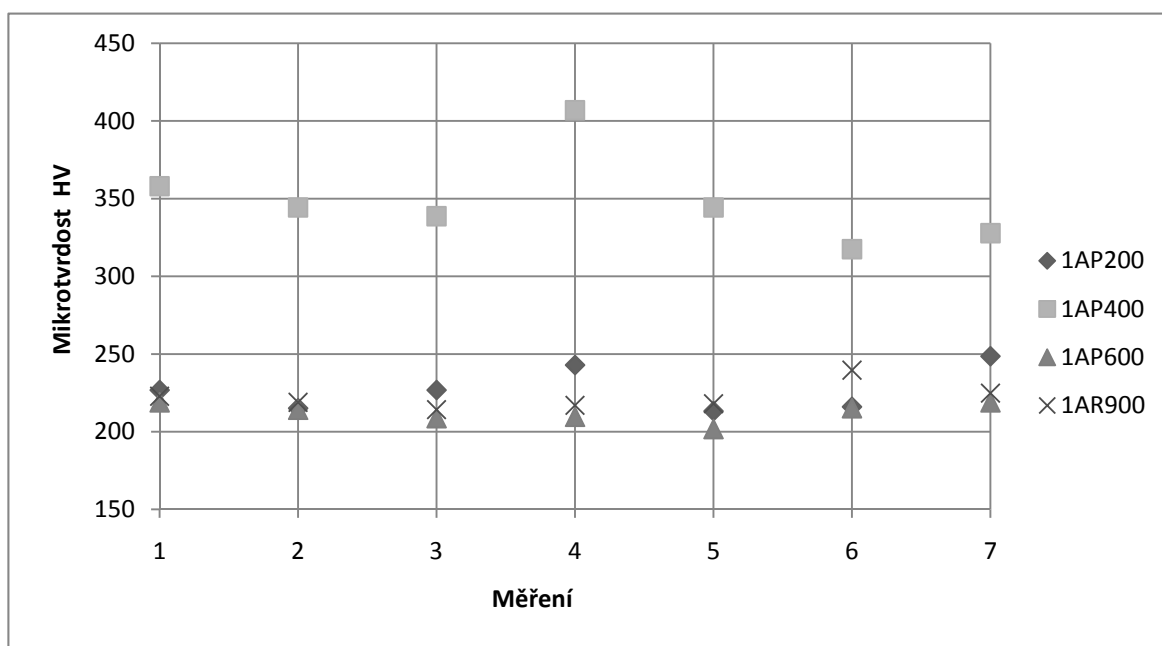
V mikrostruktuře vzorku 1A po plazmovém tavení došlo ke vzniku jemných martenzitických jehlic (obr. 19 B). Jejich vznik byl podpořen již při přípravě slitiny v plazmové peci v důsledku rychlého zakalení ve vodou chlazeném krystalizátoru. U vzorku v litém stavu je průměrná hodnota mikrotvrdosti vyšší než u vzorku po žhání: 1A dosahovala 255 HV, zatímco 1B jen 212 HV. U vzorku 2A v litém stavu je podle diagramu na obr. 18 pravděpodobné, že zvyšující obsah Nb umožňuje zachovat strukturu i po rychlém zakalení v metastabilní fázi bez vzniku martenzitu (obr. 25), a tedy mikrotvrdost (212 HV) odpovídá vzorkům 2AP 200 nebo 2AP 400. Pro vyloučení přítomnosti martenzitu by rovněž jako v předcházejících případech bylo nutné použít analýzu pomocí rtg. difrakce nebo pomocí TEM mikroskopie.

Tab. 14 Výsledky měření mikrotvrdosti podle Vickerse v závislosti na tepelném zpracování pro vzorky **1AP 200 – 1AP 600** a **1AR 900**

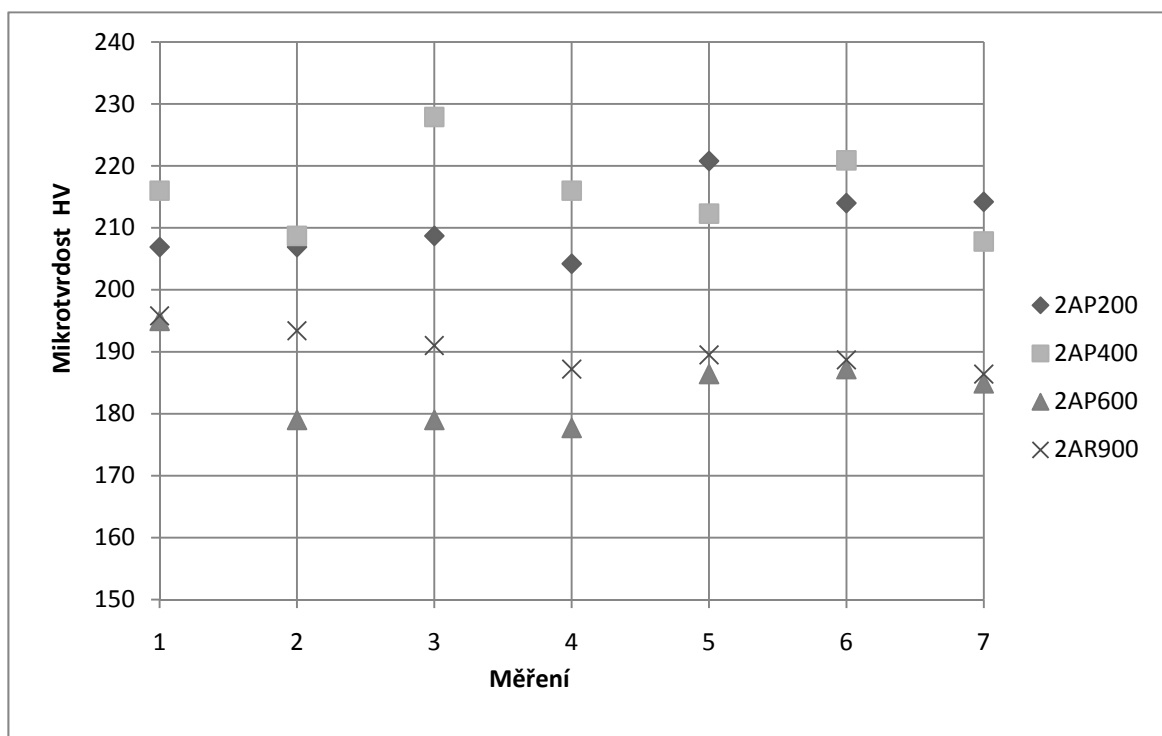
	1AP 200	1AP 400	1AP 600	1AR 900
Bod měření	Tvrdost HV	Tvrdost HV	Tvrdost HV	Tvrdost HV
1	226,8	358	218,9	222,8
2	215,1	344,3	214,1	218,9
3	226,8	338,7	208,7	214,2
4	242,9	406,9	209,6	217
5	213,2	344,3	201,7	218
6	216	317,5	215,1	239,6
7	248,6	327,8	218,9	224,8
Průměr	227,1	348,2	212,4	222,2
Směrodatná odchylka	12,9	26,8	5,7	7,8

Tab. 15 Výsledky měření mikrotvrdosti podle Vickerse v závislosti na tepelném zpracování pro vzorky **2AP 200 – 2AP 600** a **2AR 900**

	2AP 200	2AP 400	2AP 600	2AR 900
Bod měření	Tvrdost HV	Tvrdost HV	Tvrdost HV	Tvrdost HV
1	206,9	216	195	195,8
2	206,9	208,7	179	193,4
3	208,7	227,9	179	191
4	204,2	216	177,7	187,2
5	220,8	212,3	186,4	189,5
6	214	220,9	187,2	188,7
7	214,2	207,8	184,9	186,4
Průměr	210,8	215,7	184,2	190,3
Směrodatná odchylka	5,3	6,5	5,7	3,1



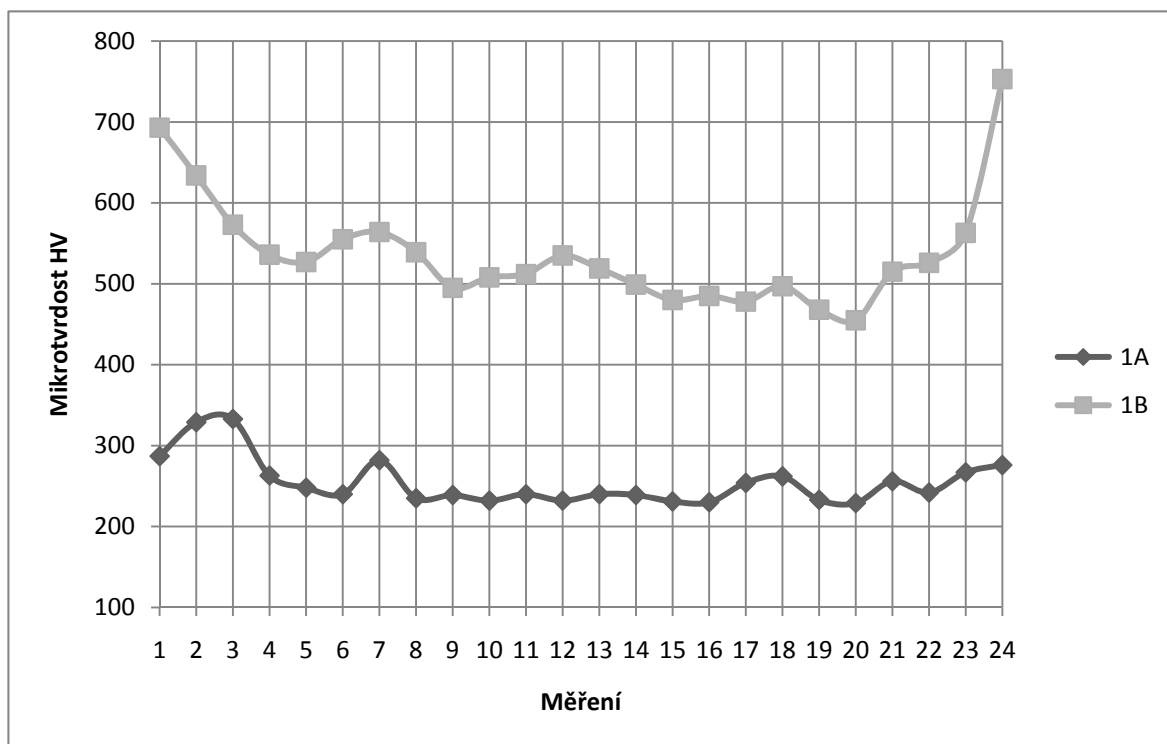
Obr. 43 Grafické znázornění výsledků měření tvrdosti podle Vickerse pro slitinu **Ti-22at.% Nb** (měření dle obr. 17, s krokem 1 mm, zatížení 200 g).



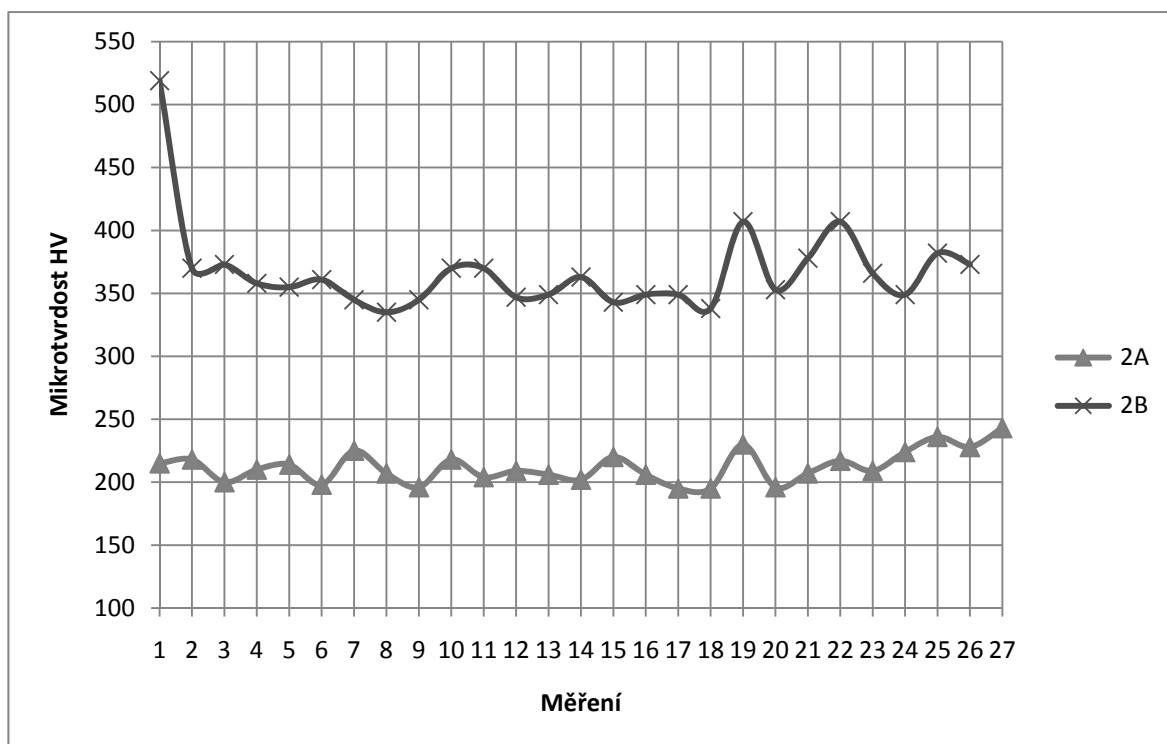
Obr. 44 Grafické znázornění výsledků měření tvrdosti podle Vickerse pro slitinu **Ti-25at.% Nb** (měření dle obr. 17, s krokem 1 mm, zatížení 200 g).

Tab. 16 Výsledky měření mikrotvrdosti podle Vickerse pro vzorky 1A, 1B, 2A, 2B

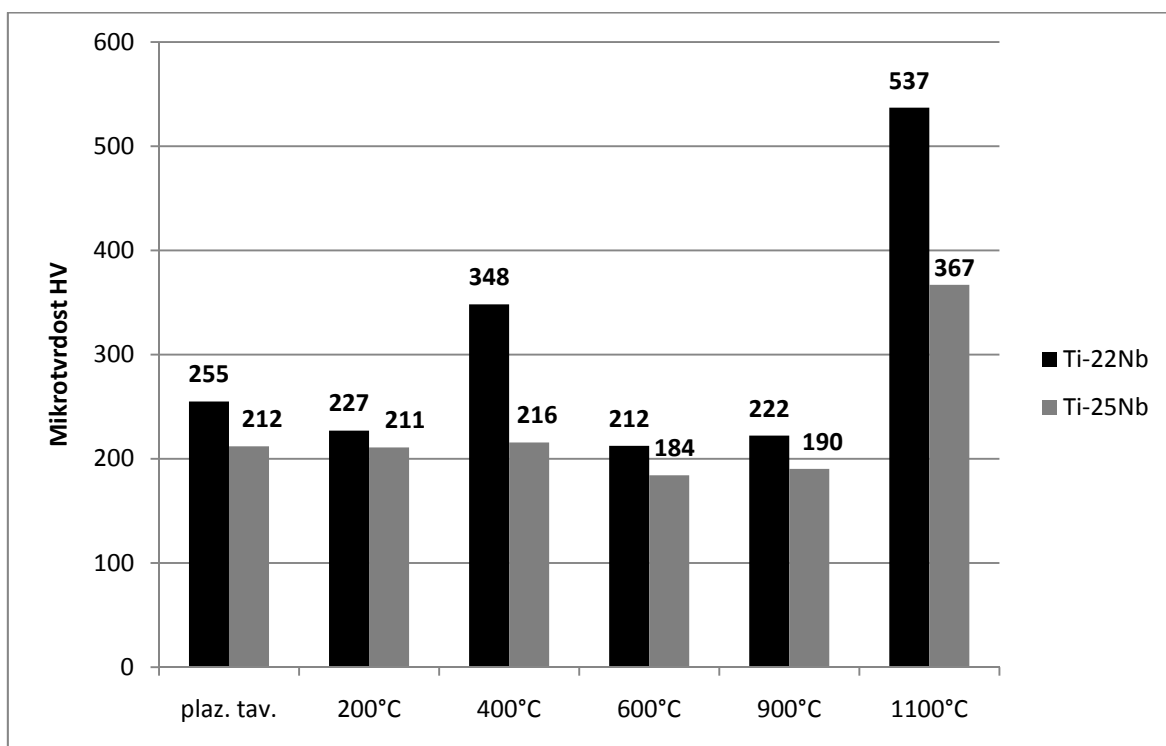
	1A	1B	2A	2B
Bod měření	Tvrdost HV	Tvrdost HV	Tvrdost HV	Tvrdost HV
1	287	693	215	519
2	329	634	218	370
3	333	573	200	373
4	263	536	210	358
5	248	527	214	355
6	240	555	198	361
7	282	564	225	345
8	235	539	207	335
9	239	495	196	345
10	232	508	218	370
11	240	512	204	370
12	232	535	209	347
13	240	519	206	349
14	239	499	202	363
15	231	480	220	343
16	230	485	206	349
17	254	478	195	349
18	262	497	195	338
19	233	468	230	407
20	229	455	196	353
21	256	515	207	378
22	242	526	217	407
23	267	563	209	366
24	276	753	224	349
25	-	-	236	382
26	-	-	228	373
27		-	243	-
Průměr	255,0	537,8	212,2	367,5
Směrodatná odchylka	28,3	68,2	12,7	35,2



Obr. 45 Grafické znázornění výsledků měření tvrdosti podle Vickerse pro slitinu **Ti-22at.% Nb** (měření napříč vzorkem, s krokem 1 mm, zatížení 200 g).



Obr. 46 Grafické znázornění výsledků měření tvrdosti podle Vickerse pro slitinu **Ti-25at.% Nb** (měření napříč vzorkem, s krokem 1 mm, zatížení 200 g).

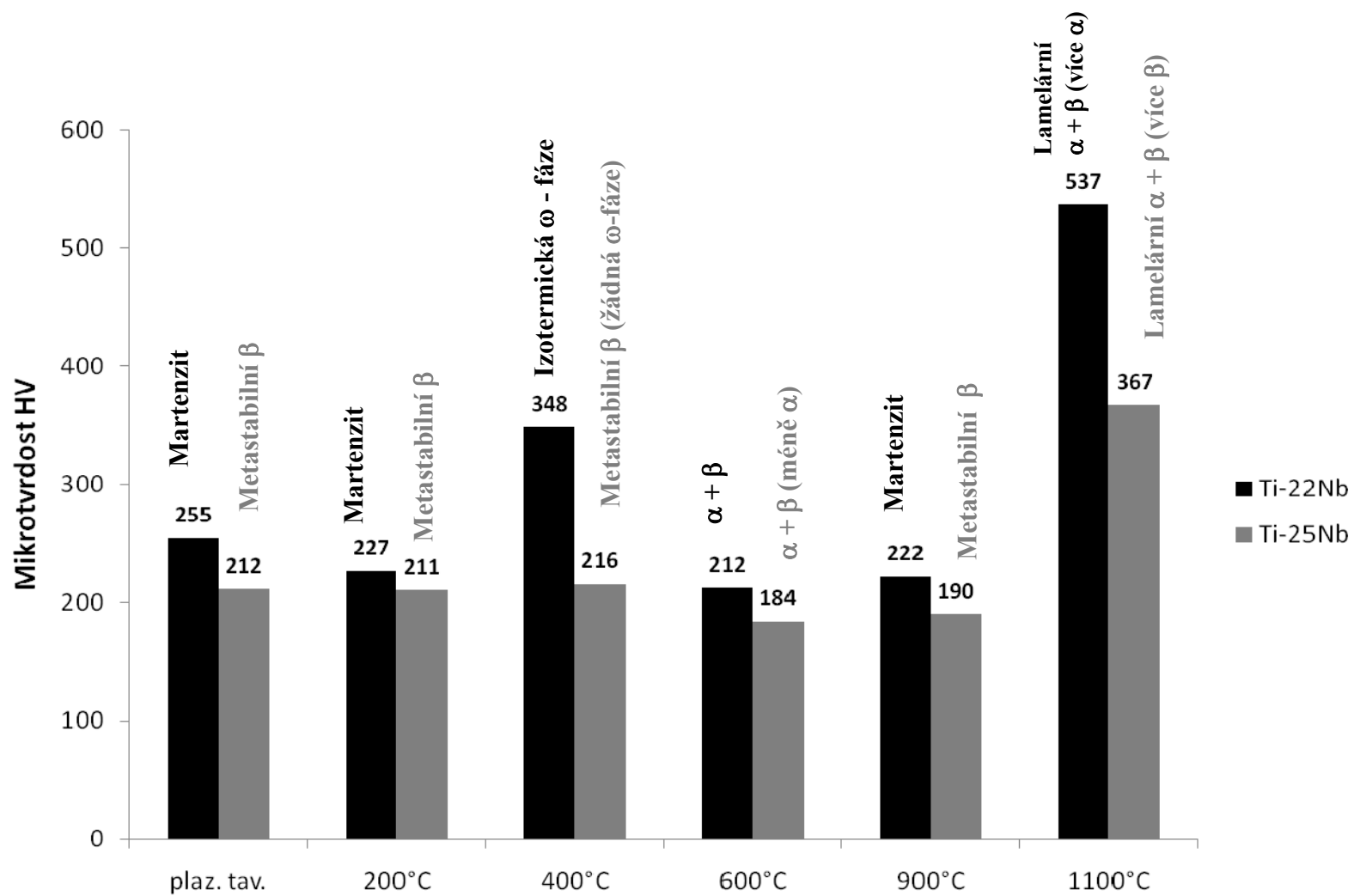


Obr. 47 Grafické srovnání průměrných hodnot výsledků měření tvrdosti podle Vickerse pro obě dvě slitiny pro různé stavy tepelné historie: stav litý (plaz.tav.), homogenizačně žíhaný (1100°C), rozpouštěcím žíhání (900°C) a precipitačním stárnutí (200, 400 a 600°C).

Z výše uvedeného rozboru a srovnáním hodnot v obr. 48 je v souladu s diagramem na obr. 18 možné vyvodit následující závěry:

- po zakalení litého stavu by se měl v mikrostruktuře vyskytovat martenzit (1A) nebo případně martenzit a zbytková metastabilní β -fáze (2A);
- po homogenizačním žíhání a zakalení pod teplotou β -transus je struktura plně (1B) nebo částečně (2B) lamelární ($\alpha+\beta$);
- po rozpouštěcím žíhání a zakalení z teploty nad β -transusem by měla být struktura tvořena martenzitem (1AR 900) nebo metastabilní β -fází (2AR 900) s nízkou mikrotvrdostí;
- po precipitačním žíhání při 200°C buď nedochází k žádné, nebo probíhá jen částečná transformace martenzitu na metastabilní β -fázi (1AP 200), anebo zůstává zachována metastabilní β -fáze, případně precipitují velmi jemné α -částice (2AP 200);

- po precipitačním žíhání při 400°C by měla v závislosti na obsahu Nb ve slitině precipitovat izotermická ω -fáze, což je doprovázeno výrazným nárůstem mikrotvrdosti (1AP 400) nebo k precipitaci jemných částic α -fáze, které mikrotvrdost výrazně nezvyšují (2AP 400);
- při precipitačním žíhání na teplotě 600°C dochází k vyloučení α -fáze z β -matrice (1AP 600 a 2AP 600), ovšem protože se nejedná o lamelární strukturu, nedochází ke zvýšení mikrotvrdosti.



Obr. 48 Průměrné hodnoty mikrotvrdosti HV v souvislosti s vyskytujícími se fázemi ve struktuře při různých podmínkách TZ (popis viz obr.47).

5 Závěr

Předložená diplomová práce byla řešena v rámci projektu MSM 619 891 0013 pod názvem „Procesy přípravy a vlastnosti vysoce čistých a strukturně definovaných speciálních materiálů“.

Teoretická část práce byla zaměřena na popis základních vlastností slitiny Ti-Nb, fázové transformace Ti-Nb-H, vlivu vodíku na slitinu Ti-Nb, metody přípravy a aplikace.

Příprava slitin Ti22at.% Nb a Ti25at.% Nb pro experimentální část probíhala v plazmové peci s vodou chlazeným měděným krystalizátorem. Následovalo homogenizační žhání při 1100°C po dobu 12 hod. v ochranné atmosféře Ar a kalení do vody a rozpouštěcí žhání při 900°C po dobu 1 hod. v ochranné atmosféře Ar a kalení do vody. Precipitační stárnutí bylo provedeno při teplotách 200, 400 a 600°C po dobu 1 hod. s následným kalením do vody. Takto připravené vzorky byly podrobeny metalografickému studiu mikrostruktury, fázové analýze pomocí SEM, EDS analýze a měření mikrotvrdosti.

Provedená mikroanalýza s mírnými odchylkami potvrdila požadované chemické složení v soulase s navážkami. U vzorků ze slitiny Ti22at.% Nb byla pozorována martenzitická struktura, kdežto u vzorků ze slitiny Ti25at.% Nb se tato struktura vůbec nevyskytovala. Z toho vyplývá, že získané výsledky ukazují jasnou závislost tepelného zpracování a chemického složení na martenzitickou transformaci α'' a na precipitaci fází α a ω .

Nejvyšší mikrotvrdosti dosáhly obě slitiny po homogenizačním žhání při 1100°C. Jejich mikrostruktura je tvořená lamelami ($\alpha + \beta$). U precipitačně stárnutých vzorků při 400°C vykazuje největší hodnoty mikrotvrdosti (348 HV) slitina Ti22at.% Nb, u níž tepelné zpracování vedlo k precipitaci ω -fáze. Pro studium superelasticity, a tedy pro ortodontické aplikace však bude vhodnější slitina Ti obsahující 25 at.% Nb.

Jedním z cílů práce bylo i studium vlivu vodíku na transformační teploty a fázové přeměny. Tento záměr se bohužel nepovedlo zrealizovat, neboť příprava slitin a experimentálních vzorků byla časově velmi náročná.

Pro další studium a výzkum slitin na bázi TiNb by bylo vhodné se zaměřit a provést následující kroky:

- rtg. analýza fází
- studium transformačních teplot martenzitu
- vyšetření vlivu vodíku jako β -stabilizátoru na fázové přeměny $\alpha + \beta$, martenzitické transformace a na teploty M_s a M_f .

6 Použité zkratky, symboly a jednotky

značka	význam	jednotka
SME	tvarově paměťový jev	
SMA	slitina s tvarovou pamětí	
SIM	napětově indukovaný martenzit	
A	austenit	
A_f	teplota konce austenitické přeměny	[°C]
M_s	teplota počátku martenzitické přeměny	[°C]
M_d	napětově indukovaný martenzit	[°C]
α'	martenzit	
ω_{ath}	ω -fáze atermická	
ω_{isoth}	ω -fáze izotermická	
at. %	atomární procenta	
hm. %	hmotnostní procenta	
P	atmosférický tlak	[Pa]
T	teplota	[K, °C]
X	koncentrace ($X = H/Nb$)	[at. %, hm. %]
$\tilde{\alpha}$	jemné částice kovového Ti	
KPC	kubická plošně centrovaná mřížka	
KSC	kubická prostorově centrovaná mřížka	
HTU	hexagonální těsně uspořádaná mřížka	
BCT	tetragonální prostorově centrovaná mřížka	
FCT	tetragonální plošně centrovaná mřížka	
T_c	kritická teplota	[°C, K]
DSC	diferenciální skenovací kalorimetrie	
Me	obecné označení kovu	
Rtg	rentgenografie	
β_{res}	zbytková β -fáze přesycená vodíkem	
β_{enr}	β -fáze obohacená vodíkem	
β_{dep}	β -fáze ochuzená o vodík	
a, b, c	mřížkové parametry	[nm]
$\rightarrow \leftrightarrow$	průběh transformace	
σ	napětí	[MPa]
ε	deformace	[%]
ε_{el}	elastická deformace	[%]
ε_r	maximální deformace	[%]
ε_M	transformační deformace	[%]
VIM	vakuově indukční tavení	
PM	prášková metalurgie	
PS	precipitační stárnutí	

TZ	tepelné zpracování
HŽ	homogenizační žíhání
RŽ	rozpouštěcí žíhání
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
BSE	zpětně odražené elektrony
SE	sekundární elektrony

7 Použitá literatura

- [1] Normy.biz [online]. [cit.2010-04-20]. Dostupné na [www < http://shop.normy.biz/d.php?k=83090>](http://shop.normy.biz/d.php?k=83090)
- [2] Normy.biz [online]. [cit.2010-04-20]. Dostupné na [www < http://shop.normy.biz/d.php?k=84380>](http://shop.normy.biz/d.php?k=84380)
- [3] KIM, H. S., LIM, S. H., YEO, I. D., KIM, W. Y. Stress-induced martensitic transformation of metastable β -titanium alloy. *Materials Science and Engineering*. 2007, A 449–451, s. 322–325
- [4] ODSTRČIL, M. ODSTRČIL, T. *Slitiny s tvarovou pamětí* [online]. [cit. 2010-01-15]. Dostupné na [www < www. http://fyzsem.fjfi.cvut.cz/20072008/Zima07/proc/slitiny.pdf>](http://www.fyzsem.fjfi.cvut.cz/20072008/Zima07/proc/slitiny.pdf)
- [5] NOVÁK, V. *Intermetalika a jevy tvarové paměti* [online]. [cit. 2010-01-15]. Dostupné na [www < www.otevrena-veda.cz/ov/users/Image/default/C2Seminare/MultiObSem/003.pdf >](http://www.otevrena-veda.cz/ov/users/Image/default/C2Seminare/MultiObSem/003.pdf)
- [6] Fyzikální ústav, AVČR [online]. [cit.2010-01-15]. Dostupné na [www < http://department.fzu.cz/ofm/sma//brana_cz/#Main>](http://department.fzu.cz/ofm/sma//brana_cz/#Main)
- [7] KURSA, M., SZURMAN, I., DRÁPALA, J., LOSERTO VÁ, M., GREGER, M. *Paměťové materiály Ti-Ni-Me a možnosti řízení jejich transformačních charakteristik*, 1. vydání, VŠB- TU Ostrava 2005, ISBN 80 – 248 – 0894 – 3, s. 1-155.
- [8] KIM, H.Y., IKEHARA, Y., KIM, J.I., HOSODA, H., MIYAZAKI, S. Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti–Nb binary alloys. 2006, *Acta Materialia* 54, s. 2419–2429.
- [9] MASSALSKI, T. H. Binary alloy phase diagrams. OH: ASM International. 1986, s. 1699 and CD-ROM, version 1.0, 1996
- [10] MIYAZAKI, S., KIM, H. Y. TiNi-Base and Ti-Base Shape Memory Alloys. *Materials Science Forum*, 2007, 561-565, s. 5-21.
- [11] CUI, Y., Li, Y., LUO, K., XU, H. Microstructure and shape memory effect of Ti–20Zr–10Nb alloy. *Materials Science and Engineering*. 2010, A 527, s. 652–656.
- [12] KIM, H.Y., SATORU, H., KIM, J.I., HOSODA, H., MIYAZAKI, S. *Mater Trans* 45, 2004, s. 8-2443.
- [13] GROSDIDIER, T., PHILIPPE, M. J. *Materials Science and Engineering*. 2000, A 291, s. 218–23.
- [14] TAKAHASHI, E., SAKURAI, T., WATANABE, S., MASAHASHI, N., HANADA, S. *Mater Trans* 43, 2002, s. 83-2978.
- [15] ZHOU, T., AINDOW, M., ALPAY, S.P., BLACKBURN, M.J., WU, M.H. *Scripta Mater* 50, 2004, s.8-343.

- [16] FUKUI, Y., INAMURA, T., HOSODA, H., WAKASHIMA, K., MIYAZAKI, S. *Mater Trans* 45, 2004, s. 82-1077.
- [17] KIM, H.Y., OHMATSU, Y., KIM, J. I., HOSODA, H., MIYAZAKI, S. *Mater Trans* 45, 2004, s. 5-1090.
- [18] KIM, J. I., KIM, H. Y., INAMURA, T., HOSODA, H., MIYAZAKI, S. *Materials Science and Engineering*. 2005, A 403, s. 9-334.
- [19] KIM, J. I., KIM, H. Y., HOSODA, H., MIYAZAKI, S. *Mater Trans* 46, 2005, s. 7-852.
- [20] KIM, H. Y., HASHIMOTO, O. S., KIM, J. I., INAMURA, T., HOSODA, H., MIYAZAKI, S. *Science and Engineering*. 2006, A 417, s. 8-120.
- [21] WANG, B.L., ZHENG, Y.F., ZHAO, L.C. Effects of Sn Content on the Microstructure, Phase Constitution and Shape Memory Effect of Ti-Nb-Sn Alloys. *Materials Science and Engineering*. A 2007, s. 1-19.
- [22] INAMURA, T., FUKUI, Y., HOSODA, H., WAKASHIMA, K., MIYAZAKI, S. *Mechanical properties of Ti-Nb biomedical shape memory alloys containing Ge or Ga*. *Materials Science and Engineering C* 25, 2005, s. 426 – 432.
- [23] POPOV, A. A., IL'IN, A. A., KOLLEROV, M. YU., ILLARIONOV, A. G., AGARKOVA, E. O., Influence of hydrogen on the phase composition and structure quenched alloys Ti-Nb. *Metals* 5, 1994, s. 109- 117.
- [24] POPOV, A. A., ILLARIONOV, A. G., DEMAPOV, S. L., ELKINAT, O. A. Study of phase transformations in the titanium-niobium-hydrogen system. *Int. J. Hydrogen Energy*. 1997, 22, s. 195-200.
- [25] MANCHESTER, F. D., *Phase Diagrams of Binary Alloys*. *ASM International*. 2000, ISBN: 0-87170-587-7.
- [26] PONYATOVSKII, E. G., BASHKIN, I. O., DEGTYAREVA, V. F., RASHCHUPKIN, V. I., BARKALOV, I. O., AKSENOV, Y. A. High Pressure-Induced Superconductivity of the Titanium-Hydrogen System, *Fiz. Tverd. Tela*. 1985, 27, , s. 3446-3448.
- [27] KOLESNIKOV, A. I., BALAGUROV, A. M., BASHKIN, I. O., FEDOTOV, V.K., MALYSHEV, V. Y., MIRONOVA, G.M., PONYATOVSKY, E.G., A Real-Time Neutron Diffraction Study of Phase Transitions in the Ti-D System after High-Pressure Treatment, *1. Phys.: Condens. Matter*. 1993, 5, s. 5045-5058.
- [28] DEMBOVSKÝ, V. *Plazmová metalurgie*. Praha, SNTL, 1978, ISBN 04-407-78, 259 s.
- [29] SZURMAN, I., T. *Technologické aspekty tavení a odlévání slitin na bázi Ni-Ti* [online]. [cit. 2010-03-26]. Dostupné na www

<http://www.fmmi.vsb.cz/shared/uploadedfiles/fmmi/1294Szurman_Technologicke-aspekty_EN.pdf>

- [30] MÁLEK, J., HNILICA, F., VESELÝ, J., VERNER, J. *Vliv zrnitosti prášků na kompaktnost beta titanové slitiny Ti39Nb připravené práškovou metalurgií.* [online]. [cit. 2010-03-28]. Dostupné na [www](http://www.konference.tanger.cz/data/metal2009/sbornik/Lists/Papers/119.pdf) < <http://konference.tanger.cz/data/metal2009/sbornik/Lists/Papers/119.pdf>>
- [31] BANERJEE, R., NAG, S., FRASER, H. L. A novel combinatorial approach to the development of beta titanium alloys for orthopaedic implants. *Materials Science and Engineering*. 2005, C 25, s. 282 – 289.
- [32] KOVACS, P., DAVIDSON, J.A., The electrochemical behavior of a new titanium alloy with superior biocompatibility, *Titanium'92 Science and Technology*, TMS, Warrendale, USA, 1993, s. 2705–2712.
- [33] AHMED, T., et al., A new low modulus, biocompatible titanium alloy, *Titanium '95 Science and Technology*, The Inst. Mater, London, UK, 1995, s. 1760–1767.
- [34] KURODA, D. et al., Design and mechanical properties of new β - type titanium alloys for implant materials, *Materials Science and Engineering*., A Struct. Mater.: Prop. Microstruct. Process. 243 1998, s. 244–249.
- [35] BOYER, R., et al., *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys*, ASM, Materials Park, USA, 1994, s. 94–111.
- [36] HANADA, S., MATSUMOTO, H., WATANABE, S. Mechanical compatibility of titanium implants in hard tissues. *International Congress Series*. 2005, 1284, s. 239– 247.
- [37] NEBESÁŘOVÁ, J. *Elektronová mikroskopie pro biology*[online]. [cit. 2010-04-18]. Dostupné na [www](http://www.paru.cas.cz/lem/book/Podkap/7.2.html) < <http://www.paru.cas.cz/lem/book/Podkap/7.2.html> >
- [38] LAHEURTE, P., EBERHARDT, A., PHILIPPE, M.J. Influence of the microstructure on the pseudoelasticity of a metastable beta titanium alloy. *Materials Science and Engineering*. 2005, A 396, s. 223–230.
- [39] LI, S. J., YANG, R., NIINOMI, M., HAO, Y. L., CUI, Y. Y., GUO, Z. X. Phase transformation during aging and resulting mechanical properties of two Ti–Nb–Ta–Zr alloys. *Materials Science and Technology*. 2005, VOL 21, NO 62005, s. 678 – 686.
- [40] ŠTĚPÁN, P., LOSERTOVÁ, M. Methods of preparation of TiNb based alloys. *Hutnické listy*, in press.
- [41] MANTANI, Y., TAJIMA, M. Phase transformation of quenched α'' martensite by aging in Ti–Nb alloys, *Materials Science and Engineering*, A 438–440, 2006, 315–319.
- [42] VESELÝ, J. *Příprava a vlastnosti slitiny na bázi Ti-Nb*. Diplomová práce. Ostrava, 2008, s. 48.